

**Stabilisierung und  
Funktionalisierung von  
Submikrometerfasern hergestellt  
durch  
„Green Electrospinning“**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Elisabeth Giebel**

aus Bad Schwalbach

Marburg an der Lahn, 2012

# **Stabilisierung und Funktionalisierung von Submikrometerfasern hergestellt durch „Green Electrospinning“**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg vorgelegt von:  
Dipl.-Chem. Elisabeth Giebel aus Bad Schwalbach

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Wendorff

Eingereicht am: 18.06.2012  
Tag der mündlichen Prüfung: 30.07.2012

Marburg (Lahn) 2012  
Hochschulkennziffer: 1180

# 1 Inhaltsverzeichnis

2	Abkürzungsverzeichnis .....	III
3	Summary.....	1
4	Einleitung und Motivation .....	2
5	Theorie und Literaturübersicht .....	5
5.1	Elektrospinnen.....	5
5.2	Multijet Elektrospinnen .....	8
5.3	Elektrospinnen von freien Flüssigkeitsoberflächen.....	9
5.4	Polymerdispersionen .....	11
5.5	Dispersionselektrospinnen .....	11
5.5.1	Primäre Polymerdispersionen .....	13
5.5.2	Sekundäre Polymerdispersionen .....	17
5.5.3	Anorganische Nanopartikel .....	17
6	Stabilisierung von Dispersionsfasern .....	21
6.1	Motivation und Konzept.....	21
6.2	Vernetzung nicht filmbildender Partikel .....	23
6.2.1	Hintergründe .....	23
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	26
6.3	Vernetzung filmbildender Partikel.....	45
6.3.1	Hintergründe .....	45
6.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	46
7	Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrospinnprozess.....	57
7.1	Faserstruktur .....	57
7.1.1	Hintergrund .....	57
7.1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	59
7.2	Verarbeitung von Dispersion mit einer Walzenspinnanlage .....	70
8	Verarbeitung ionischer Dispersionen durch Dispersionselektrospinnen .....	73
8.1	Antibakterielle Fasern durch „Green Electrospinning“ .....	73
8.1.1	Motivation und Konzept .....	73
8.1.2	Vorarbeit Kathrin Bubl <sup>101</sup> .....	76
8.1.3	Mischen von Dispersionen .....	78
8.1.4	Dispersionselektrospinnen einer antibakteriellen, fotovernetzbaaren Latex 94	
8.2	Dispersionsfasern als Template für Layer-by-Layer-Prozesse .....	100
8.2.1	Hintergründe .....	100
8.2.2	Konzept.....	100
8.2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	101
9	Adhäsion von Faservliesen .....	148

9.1	Adhäsion von Fasern hergestellt durch „Green Electrospinning“ .....	148
9.2	Poly(amid)fasern .....	167
10	Experimenteller Teil .....	173
10.1	Verwendete Chemikalien.....	173
10.2	Charakterisierungsmethoden .....	174
10.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	176
10.3.2	Nachbehandlung der Proben .....	179
10.3.3	Mikrobiologische Untersuchungen .....	179
10.3.4	AAV 4: Emulsionspolymerisation .....	181
10.3.5	AAV 5: Tesatest .....	181
10.4	Herstellung der Monomere .....	182
10.5	Stabilisierung von Dispersionsfasern.....	184
10.5.1	Vernetzung nicht filmbildender Partikel.....	184
10.5.2	Vernetzung filmbildender Partikel .....	186
10.6	Verarbeitung ionischer Dispersionen durch Dispersionselektrospinnen ....	189
10.6.1	Mischen von Dispersionen .....	189
10.6.2	Kombination von zwei Funktionen in einer Latex .....	192
10.7	Dispersionsfasern als Template für Layer-by-Layer-Prozesse .....	194
10.7.1	Dispersionen .....	194
10.8	Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrospinnprozess .....	197
10.9	Adhäsion von Faservliesen .....	201
10.9.1	Adhäsion von Fasern hergestellt durch „Green Electrospinning“ .....	201
10.9.2	Poly(amid)fasern .....	202
11	Zusammenfassung.....	206
12	Danksagung.....	212
13	Literatur.....	213
14	Anhang.....	218
14.1	Veröffentlichungen.....	218
14.2	Lebenslauf .....	219



## 2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
<b>AAPH</b>	2, 2'- Azobis- 2- methyl- propanimidamiddihydrochlorid
<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscope)
<b>AMA</b>	Allylmethacrylat
<b>ATR</b>	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
<b>BA</b>	Butylacrylat
<b>C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br</b>	Dimethyldodecylammoniummethylemethacrylbromid
<b>DLS</b>	Dynamische Lichtstreuung
<b>DMAEMA</b>	2-Dimethylaminoethylmethacrylat
<b>DSC</b>	Dynamische Differenzkalorimetrie
<b>DTMAB</b>	Dodecyltetramethylamoniumbromid
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>gew.%</b>	Gewichtsprozent
<b>IR</b>	Infrarot
<b>MABP</b>	4-Methacryloyl-oxy-benzophenon
<b>MBK</b>	Minimale bakterizide Konzentration
<b>MHK</b>	Minimale Hemmkonzentration
<b>MMA</b>	Methylmethacrylat
<b>NaDS</b>	Natriumdodecylsulfat

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
<b>NaPA</b>	Natriumpolyacrylat
<b>NaSS</b>	Natriumstyrolsulfonat
<b>NMR</b>	Kernresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
<b>PA</b>	Poly(amid)
<b>PEI</b>	Poly(ethylenimin)
<b>PEO</b>	Poly(ethylenoxid)
<b>PS</b>	Poly(styrol)
<b>PVA</b>	Poly(vinylalkohol)
<b>SEM</b>	Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscope)
<b>TEBAC</b>	Benzyltrimethylammoniumbromid
<b>TEM</b>	Transmissions-Elektronenmikroskop
<b>T<sub>g</sub></b>	Glasübergangstemperatur
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>UV</b>	Ultraviolettes Licht

### 3 Summary

Aqueous polyacrylate dispersions were prepared by free-radical emulsion polymerization. The dispersions were successively processed to nanofibers by “Green Electrospinning” using poly(vinyl alcohol) as matrix polymer.

Cross-linked particles showing varying glass transition temperatures and cross-linking density were prepared by copolymerization of butylacrylate, methylmethacrylate and the crosslinker allylmethacrylate. Crosslinking of unreacted allyl-groups was induced by UV-irradiation. The influence of crosslinking density and glass transition temperature on the structure and mechanical properties of the fibers was investigated.

In a second approach methylmethacrylate, butylacrylate and the photocrosslinker 4-methacryloyl-oxy-benzophenone were copolymerized. Electrospinning of these dispersions resulted in fibers with smooth surface structure and good mechanical properties. The fibers were further stabilized by crosslinking induced by UV-irradiation yielding fibers with good thermomechanical properties .

Functionalized particles were prepared by emulsion polymerization of 4-methacryloyl-oxy-benzophenone and butylacrylate using the bactericide 2-Methacryl-oxy-ethyl dodecyl dimethyl ammonium bromide as polymerizable tenside. Disintegration of the fibers consisting of cationic charged particles due to electrostatic repulsion was prevented by photo crosslinking of the electrospun fibers. An antibacterial effect of the nanofibers against *E.coli* was shown.

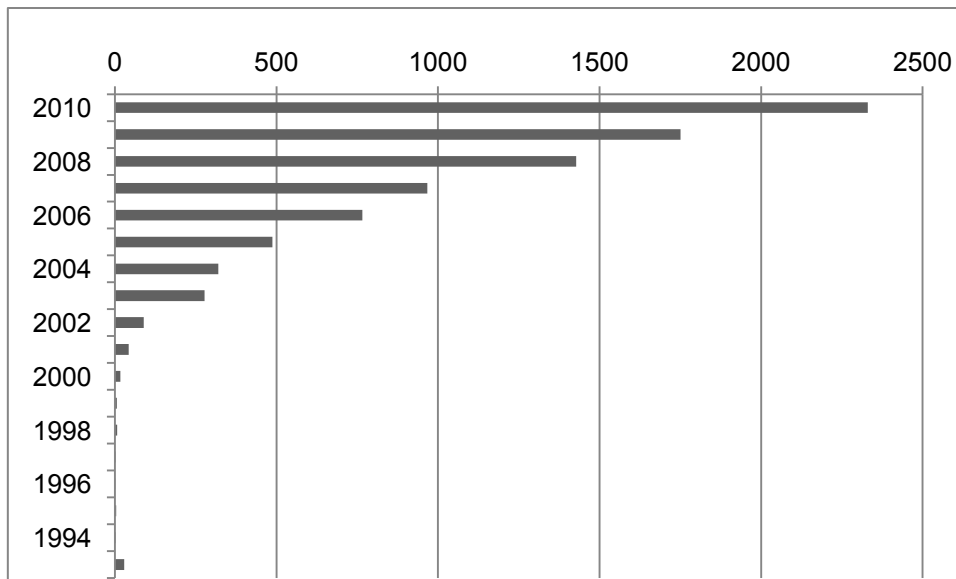
Surface charged nonwovens were obtained by “Green Electrospinning” of aqueous dispersions with charged particles. These were prepared by using 2-methacryl-oxy-ethyl dodecyl dimethyl ammonium bromide or sodium styrene sulfonate as polymerizable tenside. Depending on the nature of the ionic moieties different materials were coated by layer-by-layer-process including dyes, antibacterial materials, metal oxide particles, silver- and gold nanoparticles.

## 4 Einleitung und Motivation

„Nano“ hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Schlagwort entwickelt, das schon längst auch außerhalb wissenschaftlicher Kreise zum allgemeinen Sprachgebrauch gehört. Durch Strukturierung von Materialien im Submikrometerbereich können auch altbekannte Materialien neue Eigenschaften gewinnen. So beruht der allgemein bekannte Lotuseffekt auf einer Nanostrukturierung von Oberflächen.<sup>1</sup> Auch ermöglicht das große Oberflächen zu Volumenverhältnis durch Einsatz kleinster Materialmengen große Effekte zu erwirken, z. B. in der Katalyse oder bei Nanokompositmaterialien.

Elektrospinnen erlaubt, mit apparativ wenig Aufwand aus Polymerlösungen und -schmelzen Fasern mit Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern herzustellen. Eine breite Palette an Anwendungsmöglichkeiten ergibt sich aus der Vielzahl der verarbeitbaren Polymere und der Möglichkeit die Fasern durch Additive auszurüsten.<sup>2,3</sup> Durch Nachbearbeitung können neben polymeren auch metallische oder metalloxidische Fasern hergestellt werden.<sup>4,5</sup> Die Fasern und Faservliese finden aufgrund der großen spezifischen Oberflächen und der Porenstruktur Anwendung in der Filtertechnik und der Katalyse sowie medizinischen Anwendungen wie „drug delivery“<sup>6</sup> und „tissue engineering“.<sup>7</sup>

Es ist daher nicht überraschend das diese vielseitige Methode in den letzten Jahren sich, wie die stark ansteigende Zahl an Veröffentlichungen zeigt, stetig wachsender Aufmerksamkeit erfährt. (Abbildung 1)



**Abbildung 1:** Entwicklung der Zahl der Veröffentlichungen zum Thema Elekterspinnen (Stand: 02.12.2011, Suchmaschine: SciFinder Scholar)

Der apparativ einfachen Durchführung steht jedoch eine Vielzahl komplexer physikalischer Prozesse entgegen, die während des Elekterspinnens ablaufen. So wurden Modelle zum theoretischen Verständnis einzelner Schritte des Elekterspinnens zwar entwickelt, sei es zur Bildung des Jets<sup>8</sup>, sein Verlauf<sup>9</sup> oder der entstehenden Fasermorphologie<sup>10</sup> doch müssen die Erkenntnisse noch weitestgehend empirisch gewonnen werden.

Ein Problem bei dem Elektrosppinnprozess ist der Einsatz großer Mengen Lösungsmittel. Üblicherweise liegt der Polymergehalt der eingesetzten Lösung bei 10-15%. So muss pro Gramm hergestellter Fasern ein Vielfaches an Lösungsmittel eingesetzt werden. Dies ist in den kleinen Maßstäben von wenigen Millilitern, in denen üblicherweise in Laboratorien gearbeitet werden, unproblematisch. Werden jedoch elektrogenespinnene Fasern aus organischen Lösungsmitteln in industriellen Größenordnungen hergestellt, sind aufwendige Maßnahmen nötig, um das verdampfende Lösungsmittel zurückzugewinnen. Auch besteht durch die brennbaren Dämpfen in Verbindung mit Hochspannung eine nicht unerhebliche Brandgefahr, so dass entsprechende Brandschutzmaßnahmen getroffen werden müssen. Die Gefährdung für Gesundheit und Umwelt endet nicht im Prozess selbst. Überreste von toxischen Lösungsmitteln in den Fasern sind zum Beispiel bei medizinischen Anwendungen problematisch. Auch gibt es Anwendungen wie Pflanzenschutz<sup>11</sup> oder Wundbehandlungen<sup>12</sup>, bei denen sich Vorteile ergeben, wenn der Spinnprozess nicht

in geschlossenen Anlagen, sondern vor Ort erfolgt. Bei diesen Anwendungen, bei denen Menschen und Umwelt in direkten Kontakt mit den bei dem Spinnprozess eingesetzten Materialien kommen, ist die Wahl des Lösungsmittels von besonders großer Bedeutung.

Ein Verzicht auf Lösungsmittel, z. B. durch Schmelzelektrospinnen ist möglich, doch weisen die Fasern, die so gewonnen werden, von wenigen Ausnahmen abgesehen einen großen Faserdurchmesser und eine breite Verteilung auf. Zudem muss das Polymer aufgeschmolzen werden, dies erschwert nicht nur die Handhabung, auch können temperaturempfindliche Additive nicht eingesetzt werden.<sup>13</sup>

Erstrebenswert ist der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel im Elektrospinnprozess. Da es unbrennbar und nicht toxisch ist, geht von diesem Lösungsmittel kein Gefährdungspotenzial aus. Jedoch sind Fasern, hergestellt aus wässrigen Polymerlösungen, wiederum selbst wasserlöslich, mögliche Einsatzgebiete werden stark eingeschränkt. Abhilfe kann Vernetzung oder chemische Modifikation des Polymeres geschaffen werden.<sup>14-17</sup> Auch hier schränkt der Einsatz von Chemikalien oder das Zuführen der zur Vernetzung nötigen Energie z. B. durch Wärme die Anwendungsmöglichkeiten ein.

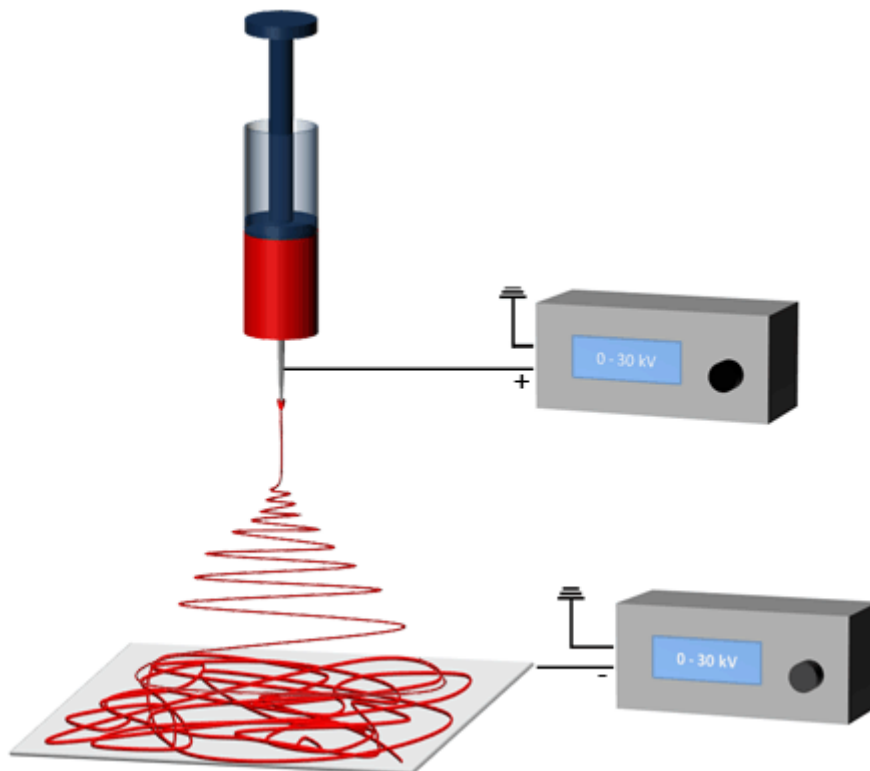
Erstrebenswert ist eine Möglichkeit aus auf Wasser basierenden Systemen wasserstabile Fasern zu gewinnen, die mit minimaler Nachbehandlung eingesetzt werden können.

## 5 Theorie und Literaturübersicht

### 5.1 Elektrospinnen

Schon 1902 wurden die ersten Patente von J.F. Cooley<sup>18</sup> und W.J. Morton<sup>19</sup> vorgestellt, die die Herstellung feiner Fasern durch das Einbringen von Tropfen „viskoser Lösungen“ in starke elektrische Felder beschrieben. In den 30er und 40er Jahren des letzten Jahrhunderts beschäftigte sich A. Formhals intensiv mit dem Verfahren des Elektrospinnens und veröffentlichte eine Reihe von Patenten.<sup>20-24</sup> Doch konnte diese Methode erst in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts durch die Arbeiten der Gruppe um Reneker<sup>25</sup> weitreichende Aufmerksamkeit erregen. Seit dieser Zeit steigt die Zahl von Veröffentlichungen stetig an.

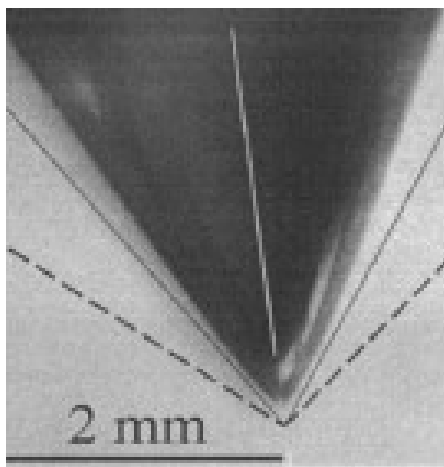
Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von Apparaturen für die unterschiedlichsten Anwendungen entworfen. In Abbildung 2 ist eine Spritzenanlage abgebildet, wie sie üblicherweise bei Arbeiten in Labormaßstäben eingesetzt wird.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau einer klassischen Elektrospinnapparatur<sup>2</sup>

Ein Tropfen der Polymerlösung oder -schmelze tritt an der Kanüle der Spritze aus. An dieser Kanüle ist eine Hochspannungsquelle angeschlossen und es bildet sich ein starkes elektrisches Feld zwischen der Kanüle und der Gegenelektrode aus.

Der Tropfen wird in diesem Feld aufgeladen und es sammeln sich gleichnamige Ladungen auf der Oberfläche des Tropfens. Diese Ladungen erfahren einerseits mit dem elektrischen Feld Coulomb Wechselwirkungen andererseits stoßen sich die Ladungen gegenseitig ab. Beide Effekte wirken der Oberflächenspannung entgegen. Der Tropfen wird verformt und bildet zunächst im Kräftegleichgewicht den sogenannten Taylor Konus mit einem Winkel von etwa  $30^\circ$  <sup>26,27</sup> dargestellt in Abbildung 3. Ab der kritischen Spannung überwinden die Kräfte, die durch das elektrische Feld wirken die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und ein dünner Flüssigkeitsstrahl, der sogenannte Jet bildet sich aus, dargestellt in Abbildung 4.



**Abbildung 3:** Aufnahme eines zu einem Taylorkonus verformten Tropfen<sup>8</sup>



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung eines Jets, gebildet nach Überwindung der Oberflächenspannung<sup>3</sup>

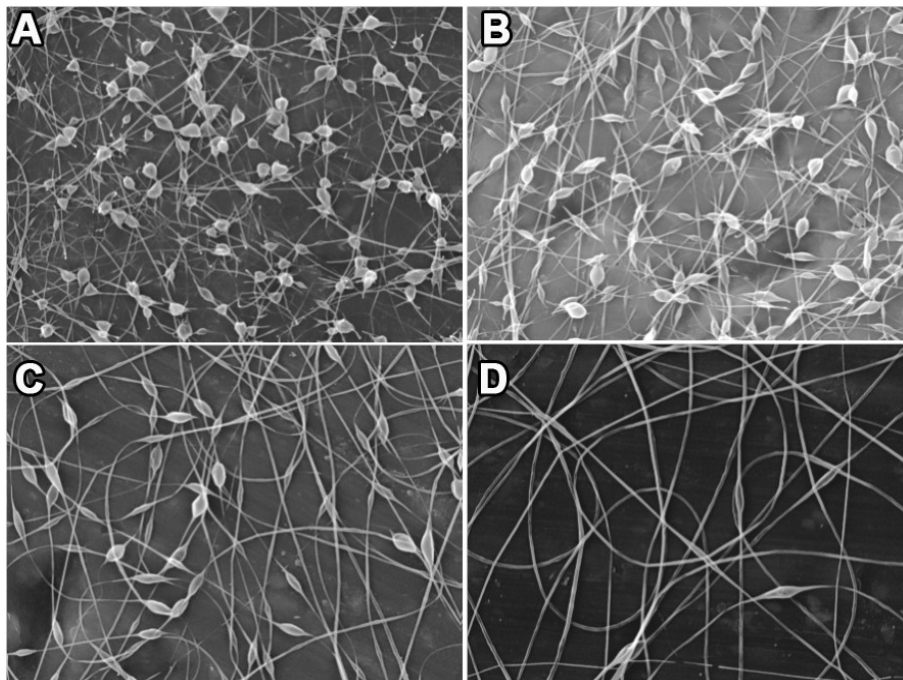
Bei niederviskosen oder nur aus niedrigmolekularen Komponenten bestehenden Lösungen zerfällt der Jet in feine Töpfchen. Durch Kettenverschlaufung können Polymere den Zerfall des Jets verhindern und so bei ausreichender Viskosität zu der Bildung einer Faser führen. <sup>28</sup>

Auf seinen Weg zur Gegenelektrode verfolgt der Jet nur über eine kurze Strecke einen gradlinigen Weg. Wechselwirkungen der gleichnamigen Oberflächenladungen miteinander führen dazu, dass kleine, statistisch auftretende Störungen im Verlauf des Jets verstärkt werden. Der Jet wird von seiner graden Flugbahn abgelenkt und beginnt waagrecht zu der Ursprungsflugbahn Schlaufen zu bilden, deren Durchmesser mit fortschreitendem Weg zunimmt. Man spricht von den „Bending instabilities“ des Jets. Der Jet deckt dabei einen kegelförmigen Bereich ab. Neben den „Bending instabilities“ erster Ordnung können auch „Bending instabilities“



höherer Ordnung entstehen. Dabei wird der Jet erneut zu waagerechten Schlaufen abgelenkt, diesmal von seiner Flugbahn in Schlaufenform. Durch die Kräfte, die bei diesem Prozess auf den Strahl wirken wird, der Jet gestreckt und sein Durchmesser stark reduziert.<sup>9</sup> Diesem Prozess entgegen wirkt die Viskosität der Flüssigkeit, so dass Lösungen höherer Viskosität weniger verstreckt werden können und daher Fasern mit größeren Durchmessern formen. Auf den Weg zur Gegenelektrode verdampft das Lösungsmittel, und die Faser erstarrt.

Neben Fasern mit rundem gleichförmigen Durchmesser können auch andere Strukturen gewonnen werden. Eine der am häufigsten auftretenden sind runde oder spindelförmige Verdickungen, die in mehr oder weniger gleichmäßigen Abständen auf der Faser aufgereiht vorkommen wie Perlen (Beads) in einer Perlenkette (Abbildung 5). Diese entstehen, da durch die Oberflächenspannung der Jet bestrebt ist, in möglichst sphärische Formen überzugehen. Dem entgegen wirken die Viskosität der Polymerlösung und die gleichnamigen Ladungen auf der Oberfläche des Jets, die sich abstoßen und eine möglichst große Oberfläche anstreben.<sup>29</sup>



**Abbildung 5:** Elektrogesponnene Fasern mit Beads hergestellt aus A) 1,5 B) 2 C) 2,5 D) 3,5 gew.% PEO in Wasser<sup>29</sup>

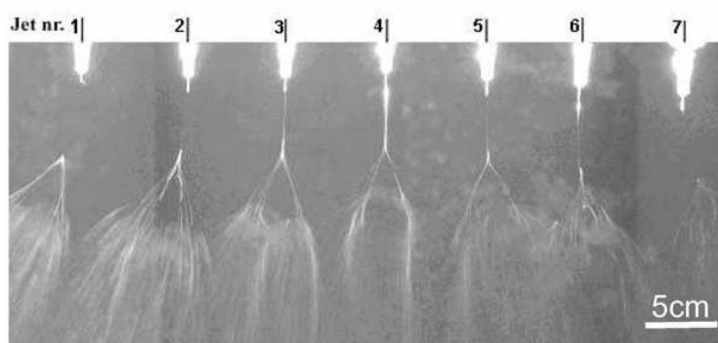
Beim Elektrosponnen spielt eine Vielzahl von Faktoren eine Rolle. Dabei handelt es sich einerseits um Eigenschaften der zu verspinnenden Lösung wie Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Viskosität, Polymer und Lösungsmittel. Andererseits spielen äußere Einflüsse eine Rolle, wie das elektrische Feld, das sich

aus den apparativen Gegebenheiten wie Elektrodenform, -abstand und angelegter Spannung ergibt oder Umgebungsbedingungen wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Luftdruck. Bedenkt man die zum Teil sehr schwer zu kontrollierenden Faktoren in Verbindung mit den komplexen theoretischen Hintergründen der auftretenden Phänomene, verwundert es kaum, dass es sich, trotz des schon über hundert Jahren Bestehen, bei dieser Methode um eine überwiegend empirische handelt und theoretische Voraussagen der Ergebnisse noch mit großen Problemen behaftet sind.

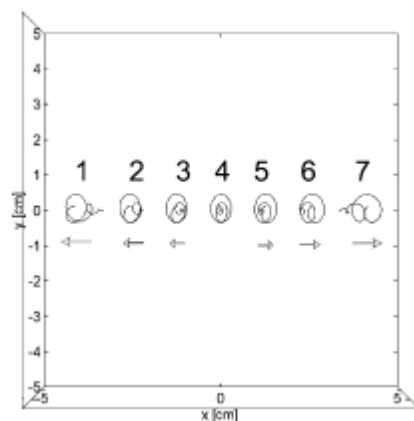
## 5.2 Multijet Elektrosinnen

Bei dem für Arbeiten im Labor üblicherweise angewandten Elektrosinnenanlagen wird ein einzelner Polymerlösungsjet von einer einzelnen Kanüle versponnen. Dies erlaubt einerseits die maximal größte Kontrolle über den Prozess, weist aber auch den großen Nachteil auf, dass nur sehr geringe Polymerlösungsumsätze von maximal wenigen Millilitern pro Stunde erreicht werden können. Schon einige der frühesten Arbeiten zum Elektrosinnen, die Formhals 30er und 40er Jahren des letzten Jahrhunderts durchführte, befassten sich mit Möglichkeiten das Elektrosinnen in größeren Maßstab zu erlauben<sup>20-23,30</sup>

Ein Ansatz die Produktivität des Elektrosinnens zu erhöhen, ist, statt einen einzelnen Polymerlösungsjet mehrere zu erzeugen. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass eine einfache Übertragung der Ergebnisse einer Single - Jet zu einer Multi-Jet-Anlage nicht möglich ist.



**Abbildung 6:** Verhalten von Jets in einer linearen Multijetanordnung<sup>31</sup>



**Abbildung 7:** Schematische Aufsicht auf eine lineare Multijetanordnung<sup>31</sup>

Liegen mehrere Jets nebeneinander vor, ist der einzelne Jet nicht nur den Interaktionen mit dem äußeren Feld und den ihm selbst innewohnenden induzierten Coulombwechselwirkungen unterworfen, er wird auch durch die Coulombwechselwirkung mit seinen Nachbarn beeinflusst.<sup>31</sup> Daraus resultiert eine

seitliche Ablenkung der Jets, wie in Abbildung 6 gut zu erkennen ist. Dies kann verhindert werden wenn der Jet, wie etwa der mittlere in Abbildung 7 gezeigte, gleichförmig von mehreren Jets umgeben ist, deren ablenkende Effekte sich gegenseitig kompensieren. Durch die Interaktion mit den Nachbarn kommt es dabei zu einer Verformung des vom Jet gebildeten Kegels, der durch die abstoßenden Wechselwirkungen „gequetscht“ wird. So beträgt der in Abbildung 6 gezeigte vertikale Halbwinkel des äußeren Jets Nr. 1 40°, der des mittleren Nr. 4 30°.

Nicht nur der von Jet gebildete Kegel wird durch nebeneinanderliegende Jets beeinflusst, der Bereich der „Bending instability“ tritt durch später ein. Da diese bei Verstrecken des Polymerjets und der Verdampfung des Lösungsmittels eine zentrale Rolle spielen, kann es dadurch zu einem veränderten Faserbild kommen.

### 5.3 Elektrosinnen von freien Flüssigkeitsoberflächen

Zur Bildung mehrerer nebeneinander angeordneter Jets müssen nicht zwingend mehrere Düsen eingesetzt werden. Durch ausreichend hohe elektrische Felder kann auch die Bildung von Jets von freien Flüssigkeitsoberflächen angeregt werden.

*Lukas et al.*<sup>32</sup> untersuchten dieses Phänomen theoretisch und experimentell anhand von eindimensionalen Flüssigkeitsoberflächen. Sie beschrieben die Verstärkung der Amplituden von bestimmten Oberflächenwellen durch das elektrische Feld. Dabei werden gemäß Formel 1 abhängig von der Feldstärke Wellen einer bestimmte Wellenzahl  $k_c$  angeregt. Wellen mit anderer Wellenzahl werden von dieser dominiert. Es handelt sich um eine Selbstorganisation auf der Basis der sich am schnellsten bildenden Instabilität. Es werden mit steigender Feldstärke zunehmend Wellen mit höherer Wellenzahl angeregt.

$$k_c = \frac{\epsilon E_0^2}{2\gamma} \quad (1)$$

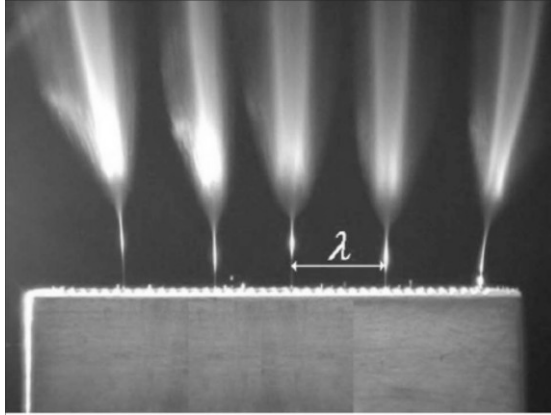
$E_0$ =Feldstärke;  $\epsilon$ =Dielektrizitätskonstante,  $\gamma$ =Oberflächenspannung

Wird die kritische Feldstärke  $E_c$  erreicht, überwinden nach einer gewissen Zeit  $\tau$  nach dem Einschalten des Feldes die Kräfte, die durch das elektrische Feld wirken, die Oberflächenspannung und Schwerkraft  $g$  und es wird ein Jet ausgebildet.

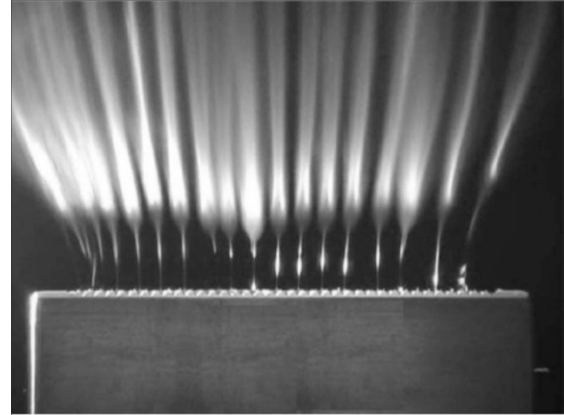
$$E_c = \sqrt[4]{\frac{4\gamma\rho g}{\epsilon^2}} \quad (2)$$

$\rho$ = Lösungsmitteldichte;

Mit steigender Feldstärke wird laut Formel 1 eine höhere Dichte an Jets gebildet. Dies konnte im Experiment nachgewiesen werden. In Abbildung 8 und Abbildung 9 ist zu erkennen, wie eine Erhöhung der Spannung zu einer vermehrten Jetbildung führt.



**Abbildung 8:** Bildung von Jets auf der Oberfläche einer PVA – Lösung, bei einer angelegten Spannung von 32 kV<sup>32</sup>



**Abbildung 9:** Bildung von Jets auf der Oberfläche einer PVA – Lösung, bei einer angelegten Spannung von 43 kV<sup>32</sup>

Ausgehend von den oben beschriebenen Erkenntnissen wurde die kommerziell erhältliche Elektrospinnapparatur „Nanospider“<sup>TM</sup> von Jirsak entwickelt und patentiert.<sup>33</sup> Eine Walze dreht bei dieser durch ein mit Polymerlösung gefülltes Vorratsgefäß und zieht die Polymerlösung als dünnen Film auf der Oberfläche mit. Von diesem Film können sich bei Anlegen einer ausreichend hohen Spannung Jets ausbilden und die so hergestellten Fasern auf einem oberhalb der Walze angebrachten Kollektor gesammelt werden (Abbildung 10).<sup>34</sup>



**Abbildung 10:** Bildung von Jets auf der Oberfläche der walzenförmigen Elektrode der „Nanospider“<sup>TM</sup>-Elektrospinnanlage<sup>34</sup>

## 5.4 Polymerdispersionen

Die Herstellung von Polymerdispersionen kann in zwei generelle Methoden unterteilt werden. Als primär werden Polymerdispersionen bezeichnet, wenn es sich um natürliche Latizes handelt oder ihre Herstellung direkt durch eine Heterophasenpolymerisation erfolgt. Hierzu stehen eine Vielzahl an möglichen Methoden zur Verfügung wie Fällungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation und Miniemulsionspolymerisation.

Sekundäre Polymerdispersionen werden durch nachträgliche Dispergierung eines in einem vorhergehenden Schritt polymerisiertem Polymer hergestellt. Hierbei kann z. B. das Polymer oder eine Lösung des Polymers dispergiert werden.<sup>35</sup> Eine weitere Möglichkeit sekundäre Dispersionen zu erhalten ist „Nanoprecipitation“: das gezielte Ausfällen einer Polymerlösung in einem Nichtlösungsmittel.<sup>36,37</sup> Werden zu der Herstellung von sekundären Polymerdispersionen Polymerlösungen eingesetzt muss das Lösungsmittel anschließend z. B. durch Destillation entfernt werden.

Unabhängig davon wie eine Polymerdispersion hergestellt wurde ist eine Stabilisierung der Dispersion nötig um die Partikel daran zu hindern aufgrund van-der-Waals Kräfte zu aggregieren. Dazu muss die Oberfläche der Partikel entsprechend der Bancroft Regel lipophob ausgestattet werden. Die stabilisierende Funktion kann auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden indem Tenside eingesetzt werden oder kovalent an der Oberfläche gebunden sein, indem entsprechende lipophobe Gruppen in das Polymer eingebaut werden. Die Stabilisierung erfolgt entweder durch sterische oder elektrostatische Wechselwirkungen.<sup>35</sup>

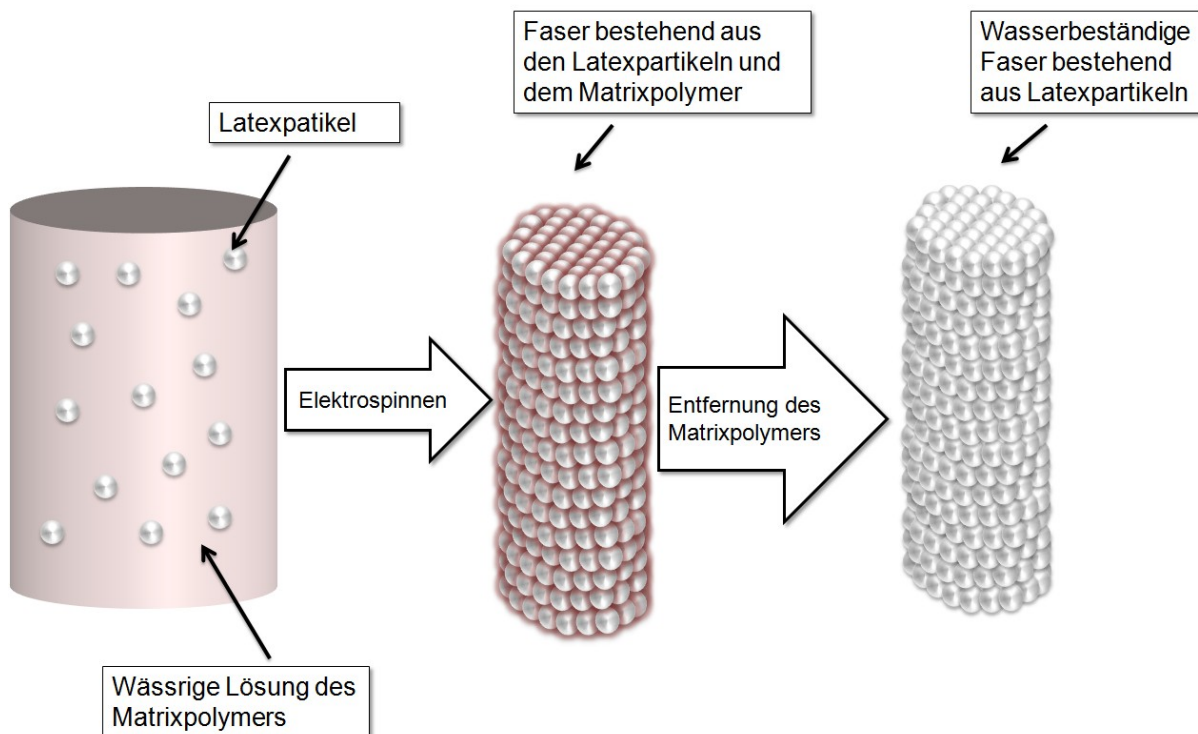
## 5.5 Dispersionselektrospinnen

Das Einarbeiten von Nanopartikeln in elektrogesponnenen Fasern kann leicht erfolgen, indem die Materialien in dispergierter Form einer Polymerlösung beigemischt und dann versponnen werden. Dies erlaubt eine einfache Funktionalisierung der Nanofasern. Eine Vielzahl verschiedener Materialien wurde so in die Fasern eingearbeitet unter anderem Metallnanopartikel aus Silber<sup>38-42</sup> und Gold<sup>43</sup> magnetische Partikel aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>44</sup>, Kohlenstoffnanoröhrchen<sup>45-48</sup>

Halbleiternanopartikel aus CdSe/ZnS<sup>49</sup> sogar lebende Organismen wie Viren und Bakterien<sup>50-52</sup> wurden in elektrogesponnene Fasern eingearbeitet.

Dabei werden die dispergierten Komponenten in den Fasern in der Regel nur zu einem geringen Anteil eingearbeitet. Ziel ist es nicht, eine Faser aus dem dispergierten Material aufzubauen, sondern die Polymerfasern mit zusätzlichen Eigenschaften auszustatten, indem Nanopartikel in die Matrix des löslichen Polymers eingebettet werden.

Eine relativ neue und sehr effektive Methode wasserstabile Fasern aus wässrigen Lösungen herzustellen ist das Dispersionselektrosponnen. Aufgrund seiner Umweltfreundlichkeit auch „Green Electrospinning“ genannt. Hier wird im Gegensatz zu dem traditionellen Elektrosponnen das Faserpolymer nicht in einem Lösungsmittel gelöst. Stattdessen liegt es als Latexpartikel in Wasser dispergiert vor. Der Elektrospinprozess wird durch Zusatz eines wasserlöslichen Polymers ermöglicht, welches anschließend entfernt werden kann, um eine wasserunlösliche Faser bestehend aus dem Latexpolymer zu erhalten. (Abbildung 11)



**Abbildung 11:** Konzept des „Green“ Elektrosponnens

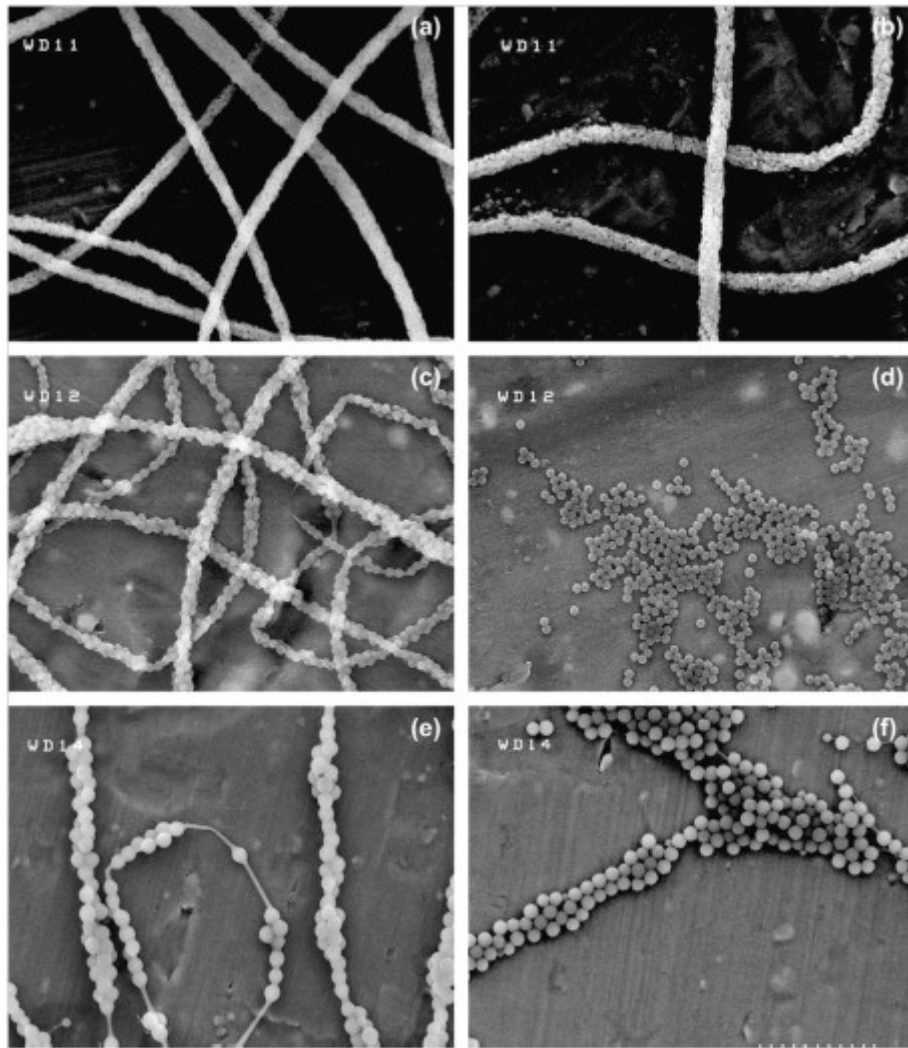
Diese Methode hat gegenüber dem traditionellen Elektrosponnen einige Vorteile. Die Wahl des Lösungsmittels wird nicht durch die Löslichkeit des Faserpolymeres diktiert.

Dies erlaubt eine gezielte Wahl des Lösungsmittels für die gewünschte Anwendung. So können organische Lösungsmittel durch Wasser ersetzt werden. Auch können Materialien verarbeitet werden, die aufgrund ihrer Eigenschaften nicht in einem traditionellen Elektrospleinprozess zu verarbeiten wären, da sie zum Beispiel aufgrund von Vernetzungen unlöslich sind oder kein ausreichendes Molekulargewicht aufweisen. Ein weiterer Vorteil ist, dass als Latexpartikel dispergierte Polymere weit weniger zur Viskosität beitragen als gelöste Polymere. So können mit 15 -40 gew.% deutlich höher konzentrierte Gemische als im traditionellen Elektrospleinprozess verarbeitet werden.<sup>53</sup>

Im Folgenden werden Beispiele näher betrachtet, in welchen auf verschiedenen Art hergestellte Polymerdispersionen durch Dispersionsplektrosplein verarbeitet werden.

### **5.5.1 Primäre Polymerdispersionen**

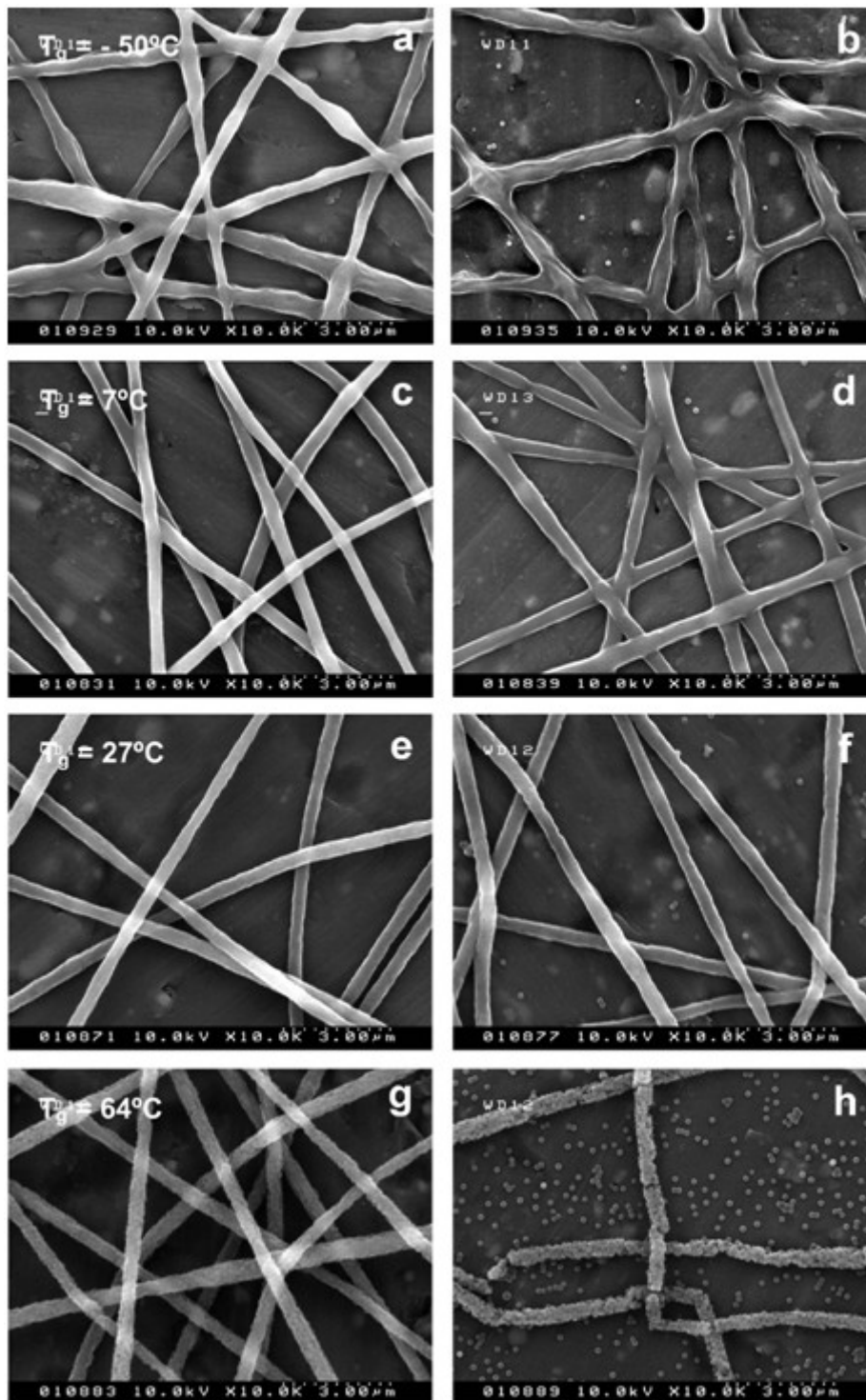
*Stoiljkovic et al.* untersuchten anhand von Poly(styrol)dispersionen die mit Poly(vinylalkohol) versponnen worden waren den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Stabilität der Partikelfasern. Sie konnten zeigen, dass das Verhältnis Faserdurchmesser zu Partikeldurchmesser von großer Bedeutung ist. Je größer dieses Verhältnis ist, desto besser können sich Partikel in einer dichten Packung zusammenfinden, um auch nach dem Entfernen des wasserlöslichen Polymers durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten zu werden. Sinkt dieses Verhältnis auf einen Wert nahe von 1, liegen die Partikel perlenartig einzeln aufgereiht vor. Die Kontaktstellen und somit die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln werden stark reduziert. Nach der Entfernung des stabilisierenden wasserlöslichen Polymers zerfallen die Fasern. Untersucht wurde Partikel von 100-335 nm, stabile Fasern wurden nur beim Einsatz von Partikeln von 100 nm Größe erreicht (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Fasern hergestellt aus Poly(styrol)dispersionen unterschiedlicher Partikeldurchmesser vor und nach Wasserbehandlung a/b 100 nm, c/d 200 nm und e/f 335 nm<sup>54</sup>

Ein weiterer destabilisierender Faktor sind gleichnamige ionische Ladungen, die die Partikel aufgrund der Adsorption von Tensidmolekülen auf der Oberfläche tragen. Die Abstoßung dieser Ladung erschwert ein Annähern von Partikeln. Ein Effekt, der bei der Stabilisierung von Dispersionen erwünscht ist, aber der Bildung einer dichten Packung von Partikeln entgegenwirkt. *Stoiljkovic et al.* konnten zeigen, dass das Einführen eines nichtionischen Tensides die Bildung wasserstabiler gleichförmiger Fasern ermöglichte. Weiterhin wurde gezeigt, dass das Verhältnis des wasserlöslichen Polymers zu den Latexpartikeln wichtig ist. Ab einem Verhältnis Matrix/Latex von 20/80 konnten Fasern gewonnen werden, die auch nach der Wasserbehandlung stabil waren.<sup>54</sup>



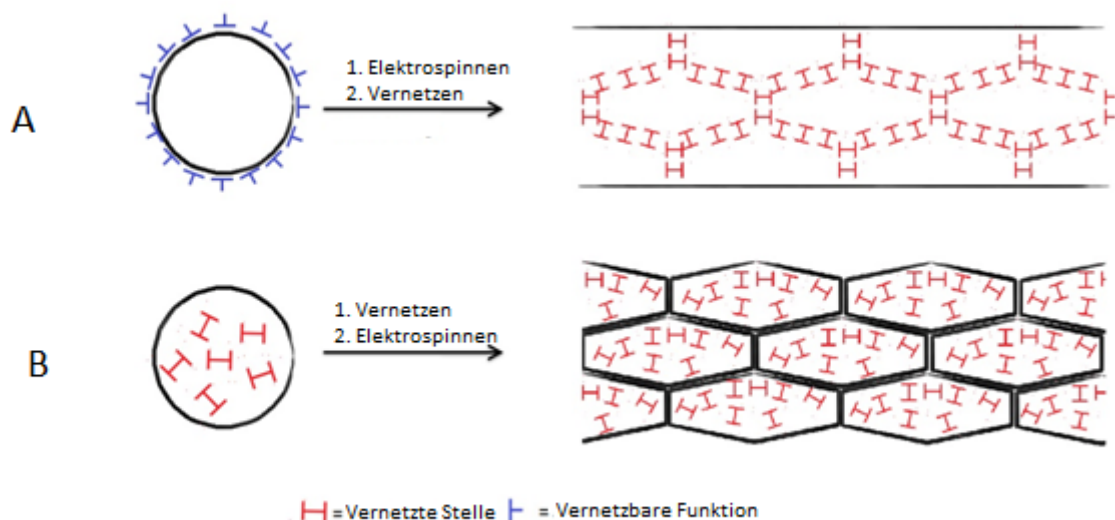


**Abbildung 13:** Fasern hergestellt aus Latizes mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen links vor, rechts nach Wasserbehandlung<sup>55</sup>

Die durch das Verspinnen harter Poly(styrol)partikel gewonnene Fasern waren sehr spröde und mechanisch instabil. Stoiljkovic et al. benutzten in nachfolgenden Arbeiten Dispersionen mit einer minimalen Filmbildungstemperatur unterhalb der Verarbeitungstemperatur. Die Partikel verschmolzen dabei miteinander zu kompakten Fasern die mechanisch bedeutend stabiler waren als Fasern bestehend

aus einzelnen Partikeln, die nur durch Van-der-Waals-Kräfte an den wenigen Kontaktpunkten zusammengehalten werden. (Abbildung 13)

Fasern bestehend aus Partikeln mit Glasübergangstemperaturen unterhalb der Raumtemperatur zeigten, insbesondere nach Entfernung des wasserlöslichen Polymers, eine starke Tendenz zur Filmbildung.<sup>55</sup>



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung von verschiedenen Vernetzungskonzepten A) interpartikuläre Vernetzung, B) intrapartikuläre Vernetzung

*Klimov et al.* stabilisierten Fasern hergestellt aus Polymerlatizes mit Glasübergangstemperaturen nahe der Raumtemperatur, indem sie die Partikel vernetzten. Dabei wurden zwei prinzipielle Methoden untersucht. Bei der intrapartikulären Vernetzung fand die Vernetzung innerhalb der Partikel statt, bei der interpartikulären Vernetzung fand die Vernetzung zwischen Partikeln statt (Abbildung 14). Die intrapartikuläre Vernetzung wurde während der Herstellung der Partikel durch Einsatz eines Vernetzermomeres erreicht. Die interpartikuläre Vernetzung wurde durch Reaktion von sich auf der Oberfläche befindenden funktionellen Gruppen mit einem geeigneten Vernetzer während des Elektrosinnens erzielt. Die so gewonnenen Fasern bewahrten trotz eines Glaspunktes der Latexpartikel von etwa 30 °C auch bei Temperaturen von 150 °C ihre Faserstruktur.

### 5.5.2 Sekundäre Polymerdispersionen

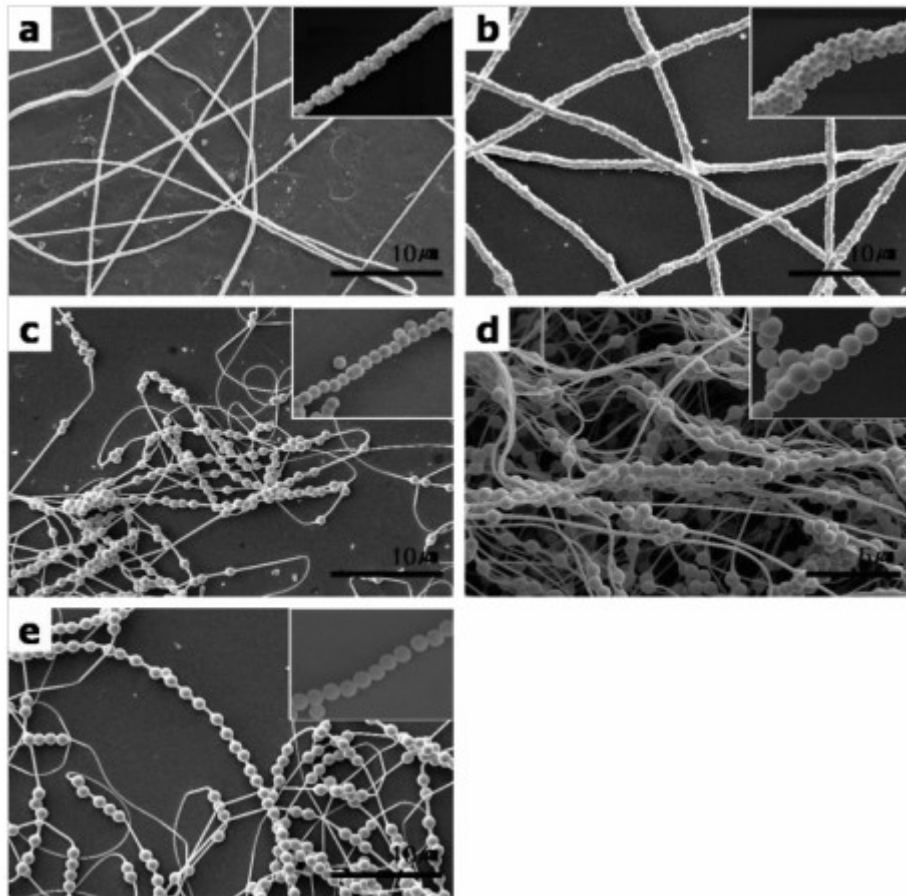
*Sun et al.* stellten Fasern aus bioabbaubaren Poly(hexamethylenadipat)-Poly(ethylenoxid) Blockcopolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung her. Der hydrophile Block diente hier zu Stabilisierung der Dispersion.

Durch Nanoprecipitation wurde zunächst eine Dispersion des Polymers von etwa 2 gew.% hergestellt, diese Dispersion wurde durch Dialyse auf 16 gew.% aufkonzentriert und mit Poly(ethylenoxid) als wasserlösliche Komponente versponnen. Die resultierenden Faser zeigten trotz eines Schmelzpunktes von bis zu 56 °C keine Partikelstruktur.<sup>56</sup>

*Buruaga et al.* stellten Polyurethanfasern aus wässrigen Polyurethandispersionen unter Einsatz von Poly(ethylenoxid) als Matrixpolymer her. Durch den Einbau von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure als Comonomer und anschließender Deprotonierung dieser wurden ionische Ladungen das Polymer eingebracht und so eine selbststabilisierende Polymerdispersion erzeugt. Auch hier konnten nur dann wasserstabile Fasern hergestellt werden, wenn das Massenverhältnis wasserlösliches Polymer/Latexpartikel kleiner als 20/80 war.<sup>57</sup>

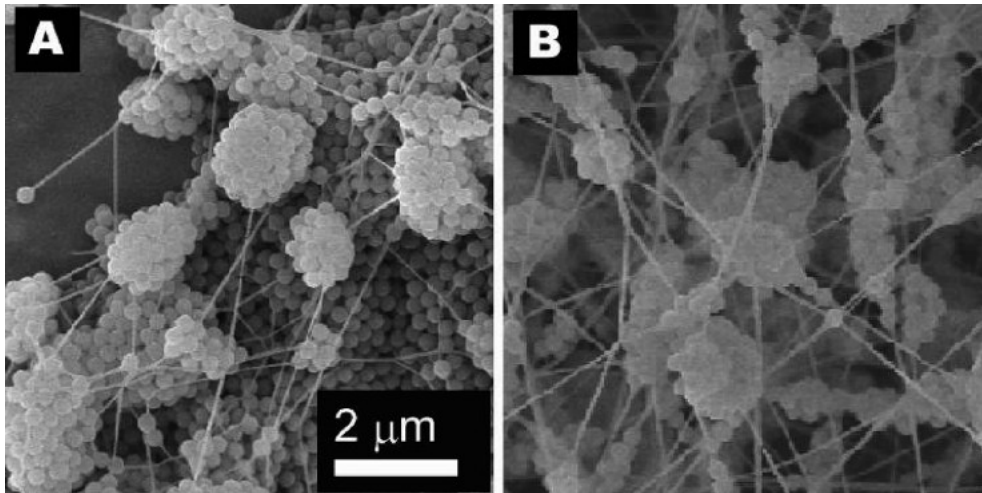
### 5.5.3 Anorganische Nanopartikel

Das Grundprinzip des Dispersionselektrospinnens ist keinesfalls auf polymere Dispersionen beschränkt. *Lim et al.* verspannen Dispersionen von Silikapartikeln mit 100-1000 nm Durchmesser. Dabei wurden wässrige Systeme mit Poly(ethylenoxid) und Poly(acrylamid) als gelöstes Polymer und ein auf Dimethylformamid beruhendes System mit Poly(acrylnitril) als gelöste Komponente eingesetzt.<sup>58</sup> Ähnlich wie die von Stoiljkovic<sup>54</sup> vorgestellten Poly(styrol)partikel zeigte sich auch bei den Silikapartikeln, dass abhängig vom Verhältnis des Faserdurchmessers zu Partikeldurchmesser eine unterschiedliche Anordnung der Partikel in den Fasern stattfand. Bei Partikeldurchmessern von 100 nm war die Faser aus dicht gepackten Partikeln aufgebaut. Mit steigendem Durchmesser wurden Partikel zunehmend wie Perlen auf einer Schnur entlang der Faser angeordnet. (Abbildung 15)



**Abbildung 15:** SEM-Aufnahmen von PAN-Kompositnanofasern mit Silikapartikeln unterschiedlicher Größe (a) 100, (b) 300, (c) 450, (d) 700 nm und (e) 1  $\mu\text{m}$ . Die Einfügung zeigen die Fasern nach Kalzinierung<sup>58</sup>

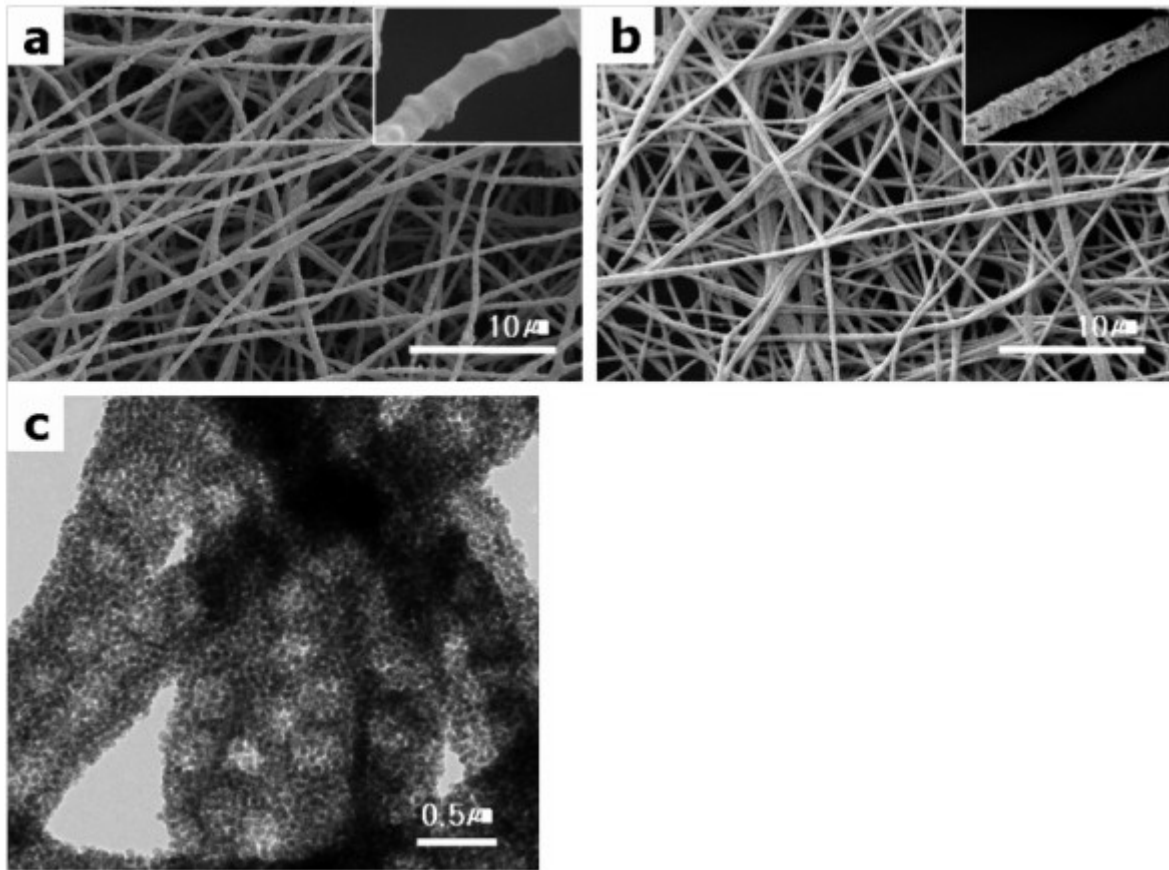
Ähnliches berichteten *Jiang et. al* für Silikapartikel zwischen 143 nm und 950 nm die mit Poly(vinylalkohol) als wasserlösliches Polymer aus Wasser verarbeitet worden waren. Dabei wurde auch die Beobachtung gemacht, dass abhängig von der Zusammensetzung der Spinndispersion sowie der Partikelgröße der  $\text{SiO}_2$ -Partikel Beads geformt wurden, die aus einem himbeerartigen Cluster der Partikel bestanden, während die zwischen den Beads aufgespannten Fasern frei von Partikeln waren (Abbildung 16).<sup>59</sup>



**Abbildung 16:** Himbeerartige Beads in PVA-Fasern mit Silikapartikeln von 265 nm Durchmesser A) Verhältnis PVA:SiO<sub>2</sub> 4:6 B) Verhältnis PVA:SiO<sub>2</sub> 6:4.<sup>59</sup>

*Kanehata et al.*<sup>60</sup> setzten Silikapartikel mit Größen von 15, 50 und 100 nm ein, die zusammen mit Poly(vinylalkohol) aus Wasser versponnen wurden. Auch hier zeigte sich, dass die Partikelgröße im Verhältnis zu dem Faserdurchmesser die Anordnung der Partikel in den Fasern bestimmt, die 100 nm großen Partikel lagen in den 172 nm dicken Fasern hintereinander aufgereiht vor. Durch Kalzinieren bei 450 °C wurde der PVA aus den Fasern entfernt, nur die dicht gepackten kleineren Partikel ergaben dabei stabile Fasern.

*Lim et al.* verarbeiteten Mischungen aus Silikapartikeln von 50 und 700 nm Durchmessern, nach kalzinieren und Behandlung mit Fluorsilanen konnten durch diese Feinstrukturierung superhydrophobe Oberflächen mit Kontaktwinkeln über 150° und Abrollwinkel <2° gewonnen werden. Eine andere Strategie Feinstrukturierung der Fasern zu erzeugen, war das Verarbeiten von Poly(styrol)partikeln mit 237 nm Durchmesser zusammen mit den Silikapartikeln von 50 nm Größe. Durch Kalzinierung wurden poröse Fasern gewonnen (Abbildung 17), die ebenfalls durch Behandlung mit Fluorsilanen superhydrophobe Eigenschaften aufwiesen.<sup>61</sup>



**Abbildung 17:** a, b SEM Aufnahmen der Kompositnanofasern aus Poly(acrylnitril) Silikapartikeln (50nm) und PS-Partikeln (237 nm) vor und nach Kalzinierung c) TEM-Aufnahme der Fasern nach Kalzinierung<sup>61</sup>

## 6 Stabilisierung von Dispersionsfasern

### 6.1 Motivation und Konzept

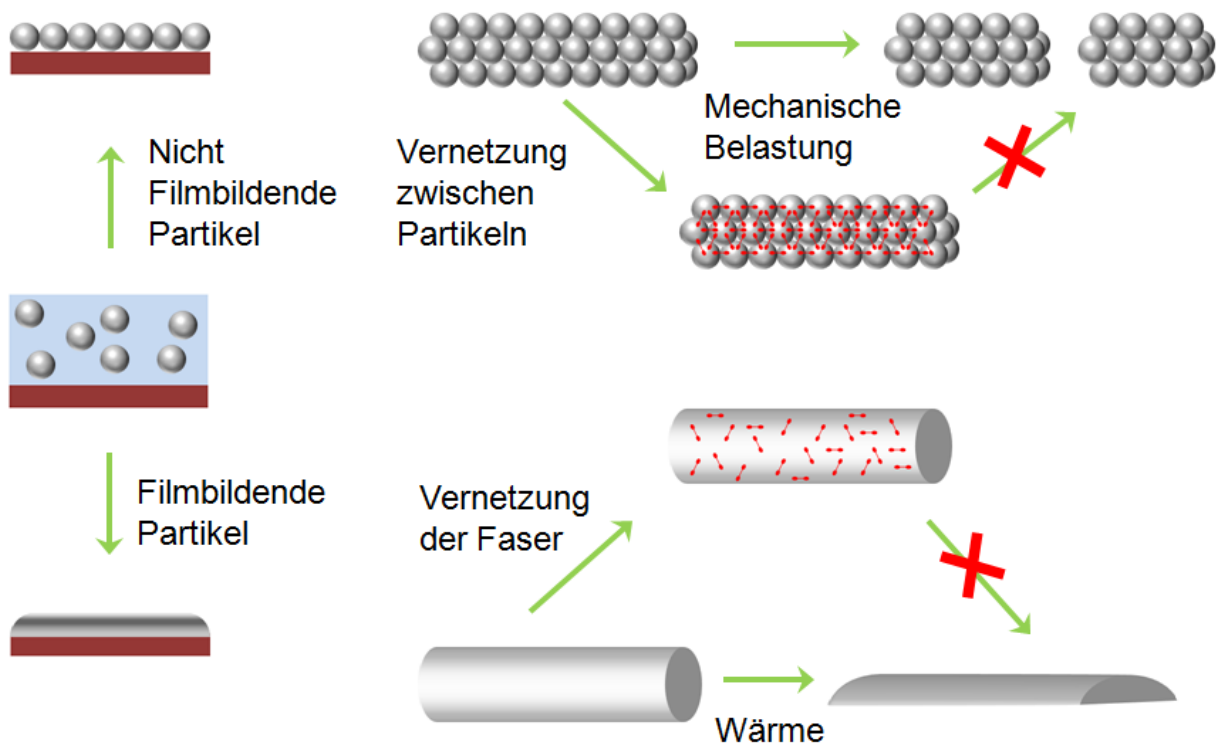
Mit dem „Green Elektrosinning“ wurde eine interessante und vielversprechende Methode entwickelt organische Lösungsmittel im Elektrosinningprozess zu substituieren. Doch schlossen sich bei den bisher hergestellten Fasern mechanische und thermische Stabilität gegenseitig aus, insbesondere wenn das stützend wirkende wasserlösliche Polymer entfernt wird. Fasern, die Temperaturen oberhalb der Verarbeitungstemperatur ohne Formverlust überstehen, sind spröde und mechanisch nicht belastbar. Flexible Fasern, die unter mechanischer Belastung nicht brechen, können nur in sehr engen Temperaturbereichen gehandhabt werden, ohne Strukturänderungen zu untergehen.

Ursache dafür ist, dass das Filmbildungsvermögen der verwendeten Dispersionen einen wichtigen Einfluss auf die Struktur der durch „Green Electrospinning“ hergestellten Fasern hat. Können die Partikel bei Verdampfen des Wassers entweder aufgrund eines hohen Glaspunktes oder Vernetzung nicht miteinander zu einem Film verschmelzen, bestehen die so hergestellten Fasern aus dicht gepackten nebeneinanderliegenden Partikeln. Nach Entfernung des wasserlöslichen Polymers werden diese nur durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Während diese Fasern zumindest unterhalb der minimalen Filmbildungstemperatur der Dispersionen thermisch stabil sind, ist es nicht verwunderlich das diese Fasern bei mechanischer Belastung ohne Weiteres an den Grenzflächen der Partikel auseinanderbrechen können.

Wird dagegen eine Dispersion eingesetzt, die bei Verdampfen des Wassers einen Film bildet, werden Fasern gewonnen, die aus zu einer kontinuierlichen Phase verschmolzenen Partikeln bestehen. Dadurch zeigen diese Fasern gute mechanische Eigenschaften, denn sie weisen keine inhärenten Bruchstellen auf, wie es bei Fasern der Fall ist, die aus einzelnen Partikeln bestehen. Die Anwesenheit des stützenden wasserlöslichen Polymers kann zwar die Fasern vorerst in ihre Form fixieren. Wird dieses jedoch entfernt, werden die Fasern ihre Struktur verlieren. Denn die Fasern können, wie die Partikel aus denen sie bestehen, miteinander zu Filmen verschmelzen.

Zwei Konzepte zur Stabilisierung von Fasern hergestellt durch „Green Electrospinning“ werden in Abbildung 18 dargestellt.

1. Eine mechanische Stabilisierung der Fasern aus nicht filmbildenden Partikeln erfolgt, indem kovalente Bindungen zwischen den Partikeln geknüpft werden. Diese können die Fasern deutlich besser stabilisieren als Van-der-Waals-Kräfte.
2. Im Fall der filmbildenden Partikel erfolgt eine thermische Stabilisierung, indem durch Vernetzung der Faser vor Entfernung des Matixpolymers die Faserstruktur fixiert wird. Daher können diese nach Entfernen des wasserlöslichen Polymers nicht mehr zerlaufen.



**Abbildung 18:** Konzepte zur Stabilisierung von Latexnanofasern auf filmbildenden und nicht filmbildenden Partikeln

Beide Ansätze sollen im Folgendem näher betrachtet und miteinander verglichen werden. Dabei werden vernetzte nicht filmbildende Partikel mit fotovernetzbaren Gruppen auf der Oberfläche für Konzept 1 eingesetzt. Konzept 2 wird durch Copolymerisation eines Fotovernetzlers in Latexpartikel mit ausreichend geringem Glaspunkt umgesetzt. In beiden Fällen wird nach dem Elektrospinnen eine Fotovernetzung angeregt.



## 6.2 Vernetzung nicht filmbildender Partikel

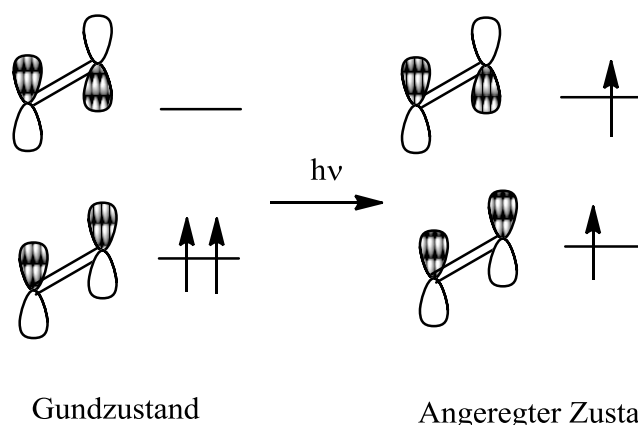
### 6.2.1 Hintergründe

Im Folgendem wurde das Konzept, eine mechanische Stabilisierung der Fasern aus nicht filmbildenden Partikeln zu erzielen, indem kovalente Bindungen zwischen den Partikeln geknüpft wurden, untersucht. Hierzu wurden Partikel eingesetzt die Doppelbindungen auf der Oberfläche tragen, welche durch UV-Bestrahlung zu [2+2]-Cycloaddition angeregt werden konnten und somit eine Vernetzung der Partikel miteinander erzeugten.

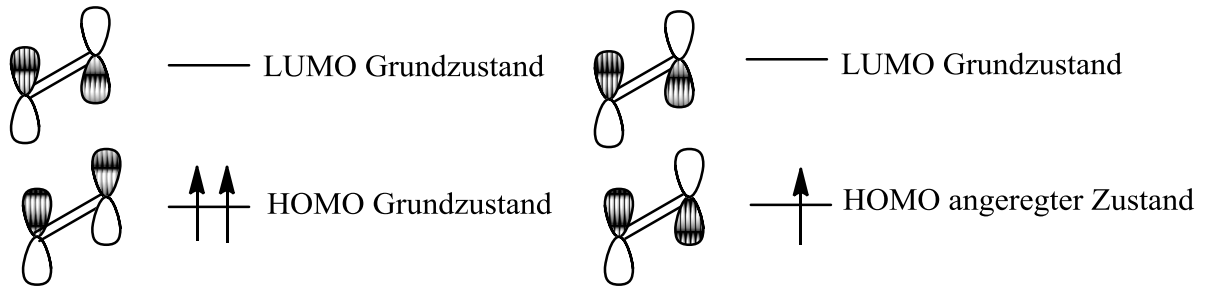
#### 6.2.1.1 [2+2]-Cycloaddition<sup>62,63</sup>

[2+2]-Cycloadditionen von Alkenen zu Cyclobutanen können thermisch nicht angeregt werden. Die Symmetrie des LUMOs (lowest unoccupied molecular orbital) und des HOMOs (highest occupied molecular orbital) der Reaktionspartner verhindert die Ausbildung eines zyklischen Übergangszustand, da die Grenzorbitalüberlappung nicht bindend ist (Abbildung 19).

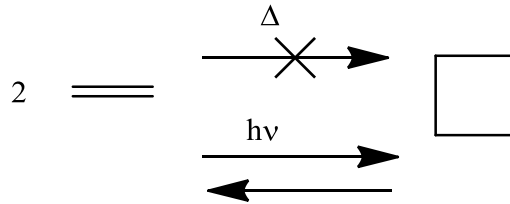
Wird durch UV-Strahlung ein Elektron aus dem HOMO des Grundzustandes angeregt, können das LUMO des Grundzustandes und das HOMO des angeregten Zustandes bindend interagieren und so eine synchron ablaufende Cycloaddition stattfinden. Dabei erfolgt ein suprafacialer Ringschluss (Abbildung 20).



**Abbildung 19:** Grenzorbitale des Ethens in Grundzustand und im angeregten Zustand



**Abbildung 20:** Reaktivität des LUMOS des Grundzustandes mit dem HOMO des Grundzustandes und des angeregten Zustandes

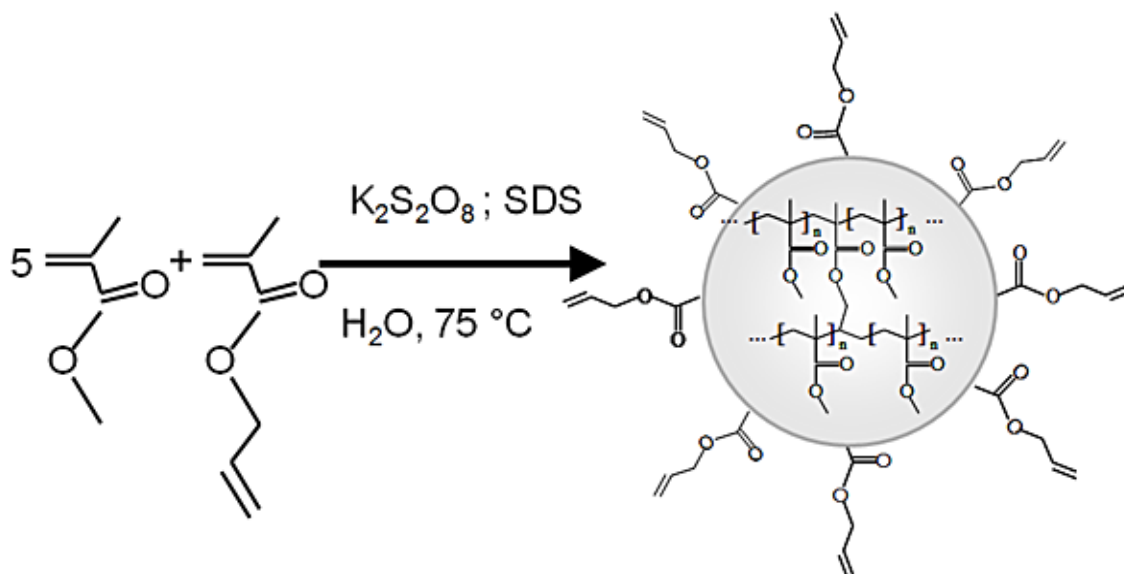


**Schema 1:** Reaktion eines Alkens unter UV-Bestrahlung oder bei Erhitzen.

Die [2+2]-Cycloaddition ist ein reversibler Prozess, unter UV-Einstrahlung kann es zur Rückbildung des Cyclobutanringes zu zwei Doppelbindungen kommen.

### 6.2.1.2 Vorarbeiten

Erste Versuche fotovernetzbare Fasern durch „Green Elektrosponnen“ herzustellen wurden schon von Thorsten Röcker und Julia Getze durchgeführt. Hierbei wurden Partikel eingesetzt die Doppelbindungen auf der Oberfläche tragen, welche durch UV-Bestrahlung zu Vernetzungsreaktionen angeregt wurden. Hergestellt wurden diese Partikel durch Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) und Allylmethacrylat (AMA) (Abbildung 21). Dabei wurden vernetzte Partikel hergestellt, die unreaktierten Doppelbindungen aufwiesen. Dies konnte durch das Signal der  $C_{sp^2}$ -H-Valenzschwingung bei  $2995\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden.



**Abbildung 21:** Synthese einer fotovernetzbaren Dispersion aus vernetzten Partikeln bestehend aus einem Copolymer aus MMA und AMA.

Diese Partikel konnten erfolgreich durch Dispersionselektrosponnen verarbeitet werden. Nach Entfernung des Matrixpolymers wurden die Doppelbindungen durch UV-Bestrahlung vernetzt. Der Verbrauch der Doppelbindungen konnte durch Reduktion des  $C_{sp^2}$ -H Signals bei  $2995\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden.

Die entstandenen Fasern zeigten eine gute Stabilität gegen Chloroformbehandlung, was ein erfolgreiches interpartikulares Vernetzen bestätigt. Zwar ist ein Lösen der vernetzten Partikel in Chloroform nicht möglich, doch können die Partikel durch Chloroform dispergiert werden, wenn sie nicht miteinander vernetzt sind.

Es wurden in den Vorversuchen harte Partikel mit hohen Glaspunkten von über  $100\text{ °C}$  eingesetzt. Diese zeigen eine geringe Tendenz an den Kontaktstellen miteinander zu verschmelzen, daher sind die Möglichkeiten für interpartikuläre Vernetzung nur begrenzt. Eine weitere Frage, die offen bleibt, ist. Welchen Einfluss hat ein variierender Vernetzeranteil auf die Eigenschaften der Fasern?

## 6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

### 6.2.2.1.1 Dispersionen

Um den Glaspunkt der Partikel zu variieren, wurden fünf Teile Butylacrylat (BA) und Methylmethacrylat in unterschiedlichen Verhältnissen mit einem Teil Allylmethacrylat in Emulsion copolymerisiert. Als Tensid wurde Natriumdodecylsulfat (NaDS) und als Initiator Kaliumperoxodisulfat eingesetzt.

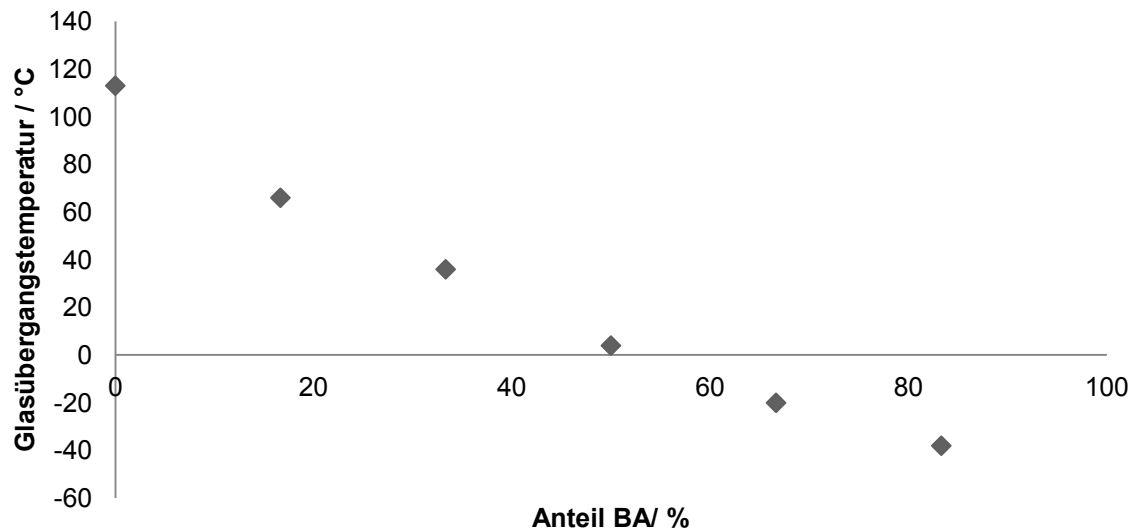
Der Feststoffgehalt der Dispersionen wurde durch TGA-Messungen erhalten, dabei wurde der Rückstand bei 200 °C der nach Verdampfung des Wassers zurückblieb als Feststoffanteil angegeben. Die Dispersionen wiesen Feststoffgehalte zwischen 23 gew.% und 27 gew.% auf. Die Partikeldurchmesser wurden mittels DLS bestimmt, sie lagen zwischen 68 nm und 84 nm. Zur Bestimmung des Zetapotenzials wurden die Dispersionen auf einen Feststoffgehalt von 5 gew.% verdünnt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1:** Überblick über die Eigenschaften der eingesetzten Polymerdispersionen mit variierenden Glasübergangstemperaturen.

Name	Anteil MMA / %	Anteil BA / %	Anteil AMA / %	Partikelgröße / nm	Zetapotenzial / mV	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG_NO290509_2	83,33	-	16,66	68	-45	23	113
EG_NO220509_2	66,66	16,66	16,66	66	-32	24	60
EG_NO250509_2	50	33,33	16,66	83	-58	26	36
EG_NO020609_2	41,66	41,66	16,66	83	-62	26	26
EG_NO250509_3	33,33	66,66	16,66	74	-57	25	8
EG_NO270509_2	16,66	66,66	16,66	84	-58	27	-21
EG_NO190509_1	-	83,33	16,66	83	-58	27	-36

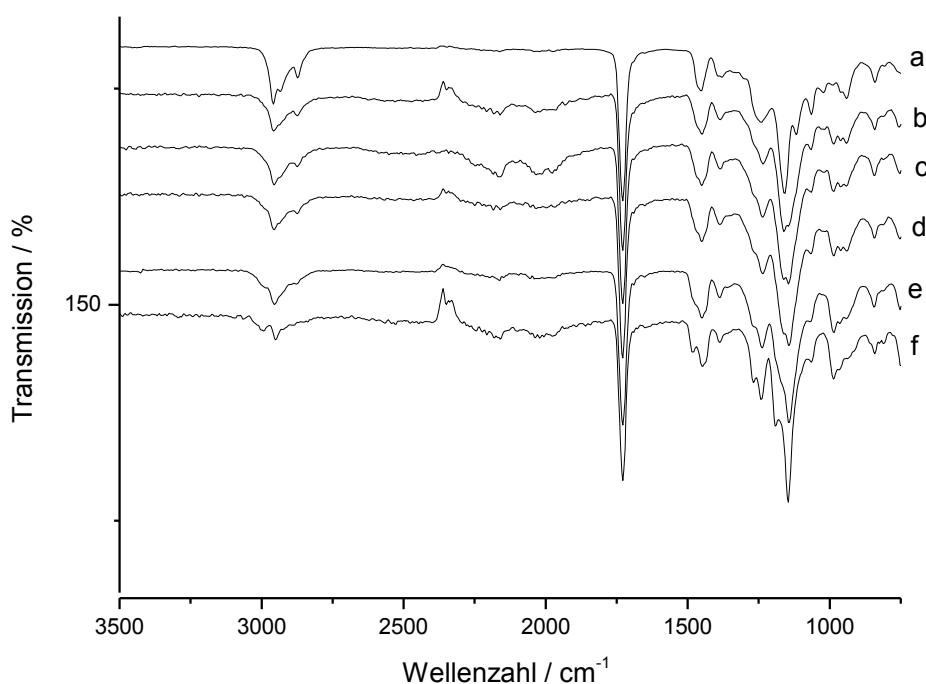
Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde ein Teil der Dispersion in gesättigter Kalziumchloridlösung ausgefällt und nach Waschen mit Methanol im Trockenschrank getrocknet.

Durch Variation des BA-Anteiles konnte der Glaspunkt der Polymere zwischen -36 °C und 113 °C eingestellt werden. Dabei nahm die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem BA-Anteil nahezu linear ab (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Auftragung der Glasübergangstemperatur gegen den Butylacrylatanteil

ATR-IR-Spektroskopie zeigt deutlich, wie mit zunehmendem Gehalt an Butylacrylat die Signale der  $C_{sp^3}\text{-H}$  – Valenzschwingungen bei  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  zunehmen, da Polybutylacrylat einen höheren Anteil an  $C_{sp^3}\text{-H}$  Bindungen aufweist als Methylmethacrylat. Dadurch kommt es zu einer zunehmenden Überlagerung mit dem  $C_{sp^2}\text{-H}$ -Valenzschwingungssignal bei  $2995\text{ cm}^{-1}$ . So muss für die weitere Betrachtung der Doppelbindungen das wesentlich schwächer ausgeprägten  $C=C$ -Valenzschwingungssignal bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  herangezogen, welches nicht mit einem anderen Signal überlagert (Abbildung 23).



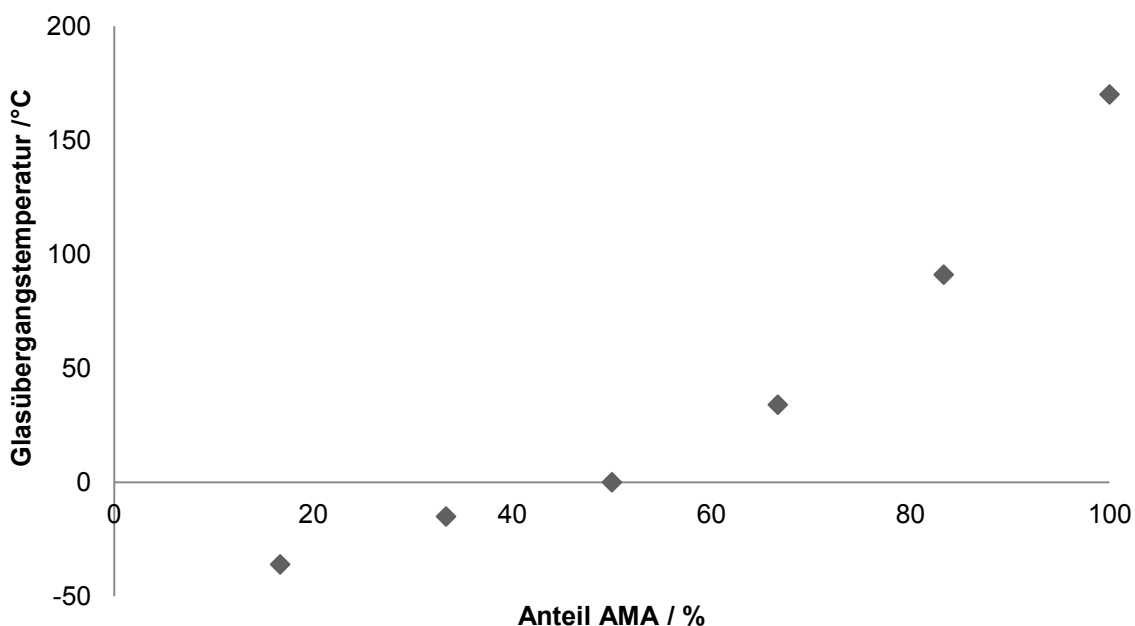
**Abbildung 23:** IR-Spektren der AMA, MMA und BA-Copolymere mit unterschiedlichem Gehalt an MMA a) 0% MMA b) 16,6% MMA c) 33,3% MMA d) 50% MMA e) 66,6% MMA f) 83,3%MMA

Durch Variation des Butylacrylat/Allylmethacrylatverhältnisses konnten Partikel mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad gewonnen werden. Die Reaktion wurde unter den selben Bedingungen durchgeführt wie die Herstellung der Dispersionen mit variiertem Glaspunkt. Es ergaben sich Dispersionen mit einer Partikelgröße von 83-94 nm, einem Zetapotenzial von -58 mV bis -64 mV und einem Feststoffgehalt zwischen 22 gew.% und 28 gew.%. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Überblick über die Eigenschaften der eingesetzten Polymerdispersionen mit variierendem Vernetzer-Anteil

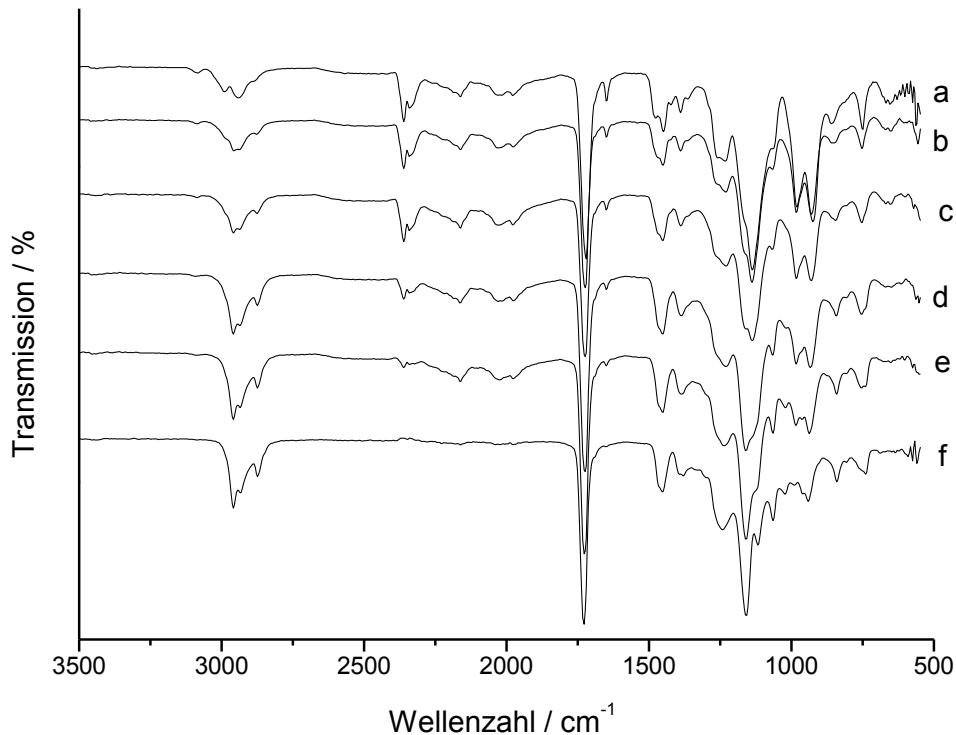
Name	Anteil BA / %	Anteil AMA / %	Partikelgröße / nm	Zetapotenzial / mV	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG_NO190509_1	83.33	16.66	83	-58	27	-36
EG_220609_1	66.66	33.33	83	-58	28	-15
EG_2320609_1	50	50	83	-64	27	0
EG_230609_2	33.33	66.66	93	-60	25	34
EG_2420609_1	16.66	83.33	94	-64	22	91
EG_240609_2	-	100	80	-50	22	170

Der Glaspunkt der Polymere stieg stark mit dem Anteil des AMA an. Er variierte in einem Bereich von etwa 210 °C zwischen -36 °C und 170 °C (Abbildung 24).

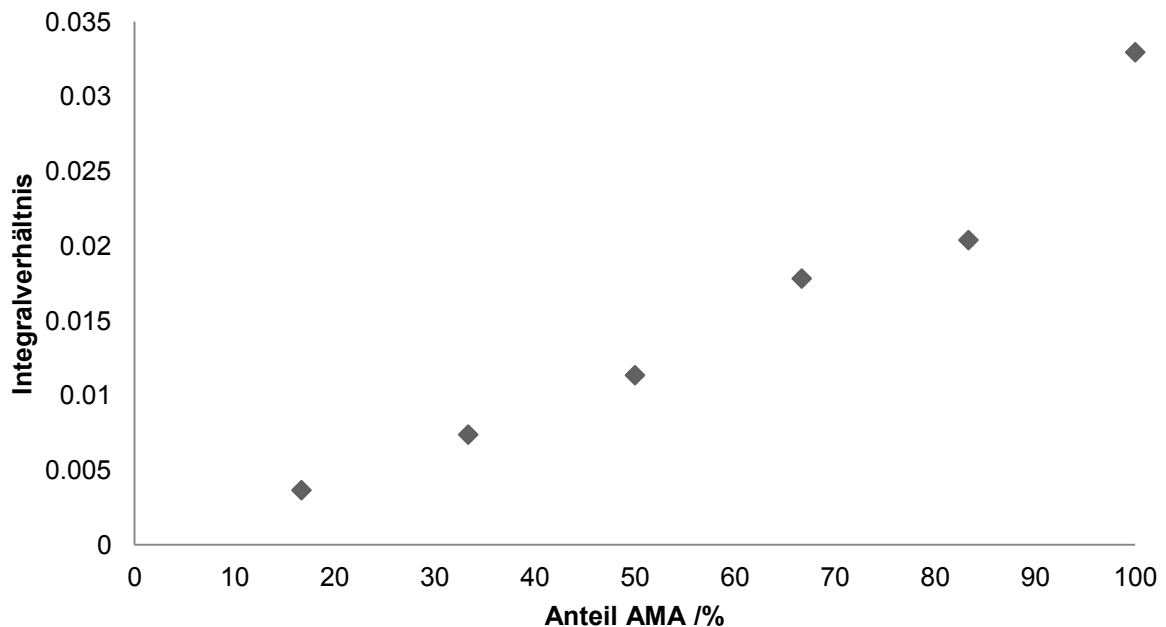


**Abbildung 24:** Auftragung der Glasübergangstemperatur gegen den AMA-Anteil der AMA BA Copolymere.

Mit steigendem Gehalt an AMA nahm in den IR-Spektren der Polymere die Signale der  $C_{sp^3}$ -H-Valenzschwingungen zwischen  $2800\text{ cm}^{-1}$  und  $2900\text{ cm}^{-1}$  ab und das der  $C_{sp^2}$ -H-Valenzschwingung bei  $2995\text{ cm}^{-1}$  zu. Auch das Signal der C=C-Valenzschwingung bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  nahm mit steigen dem AMA-Anteil zu (Abbildung 25). Ein Vergleich des Integrals des C=C-Signals mit dem Integral der C=O-Valenzschwingung bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  ergab einen linearen Zusammenhang zwischen dem Integralverhältnis und dem AMA-Anteil (Abbildung 26).



**Abbildung 25:** IR-Spektren der AMA-BA-Copolymere mit unterschiedlichem Gehalt an AMA a) 100% AMA b) 83,3% AMA c) 66,6% AMA d) 50% AMA e) 33,3% AMA f) 16,6% AMA



**Abbildung 26:** Integralverhältnis des Allylgruppensignals bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu dem Carbonylgruppensignal bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  gegen den Anteil AMA.

Schließlich wurde noch eine weitere Dispersion hergestellt, die keinen Vernetzer enthielt und die als Vergleich zu den vernetzten Partikeln diente. Mit einer Partikelgröße von 65 nm, einen Feststoffgehalt von 23 gew.% und einem



Zetapotenzial von -55 mV lagen die Eigenschaften dieser Dispersion im Bereich der anderen eingesetzten Dispersionen. Der Glaspunkt wurde auf 39 °C eingestellt. Eine Übersicht der Eigenschaften ist in Tabelle 3 zu finden.

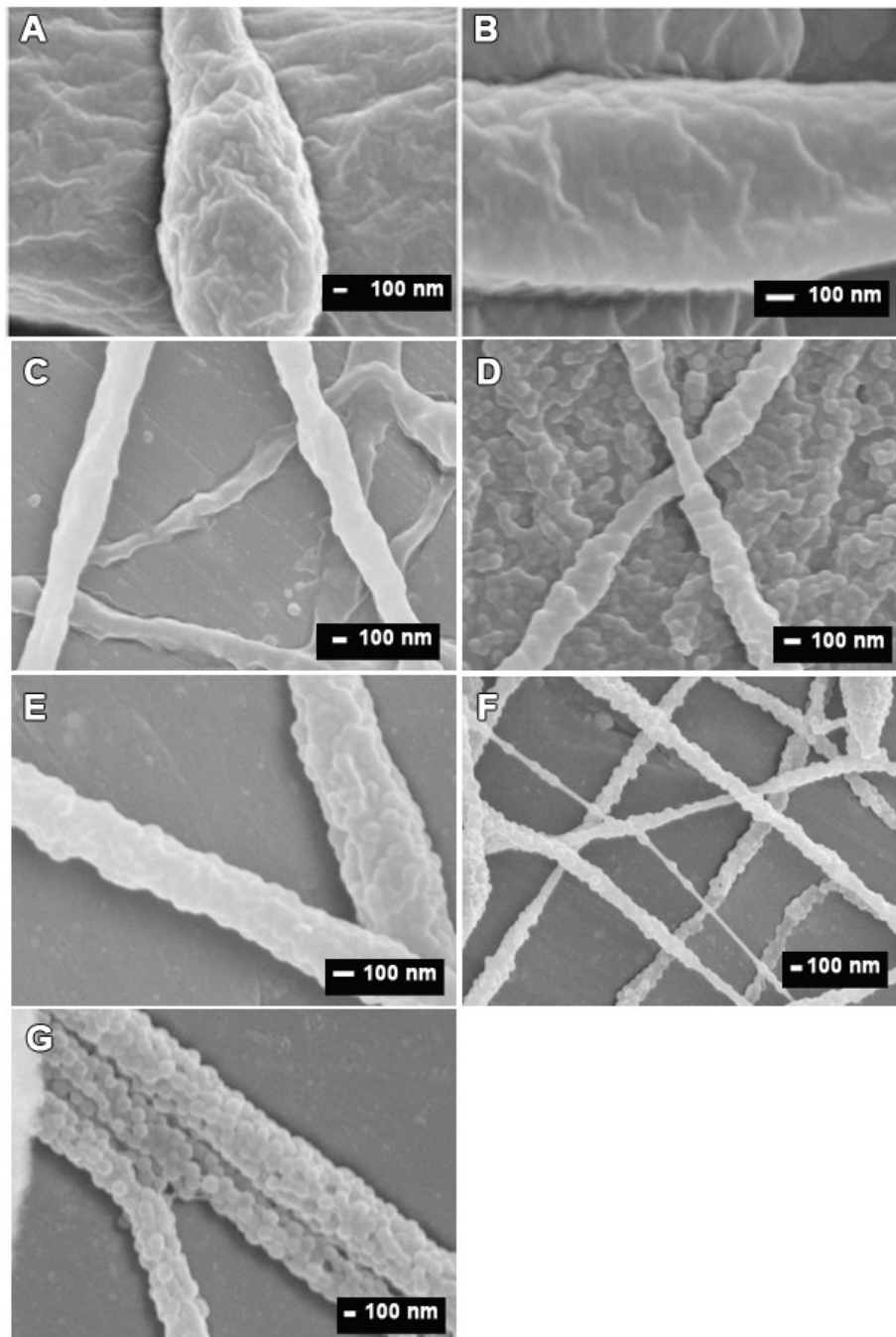
**Tabelle 3:** Überblick über die Eigenschaften der unvernetzten Polymerdispersionen.

Name	Anteil MMA / %	Anteil BA / %	Anteil AMA / %	Partikelgröße / nm	Zetapotenzial / mV	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG_180909_1	60	40	-	65	-55	23	39

#### 6.2.2.2 Elektrosinnen und UV-Vernetzung

Die Dispersionen wurden mit einer Poly(vinylalkohol)lösung (25 gew.%) gemischt. Das Verhältnis PVA zu Dispersionspolymer wurde auf 1:4 eingestellt, der Feststoffgehalt lag bei 25 gew.%. Die so hergestellten Lösungen wurden anschließend durch Elektrosinnen bei einer Spannung von 40 kV mit einer Entfernung von 20 cm und einem Nachschub von 0,05 mL/min versponnen. Die Proben wurden auf Aluminiumfolie gesammelt.

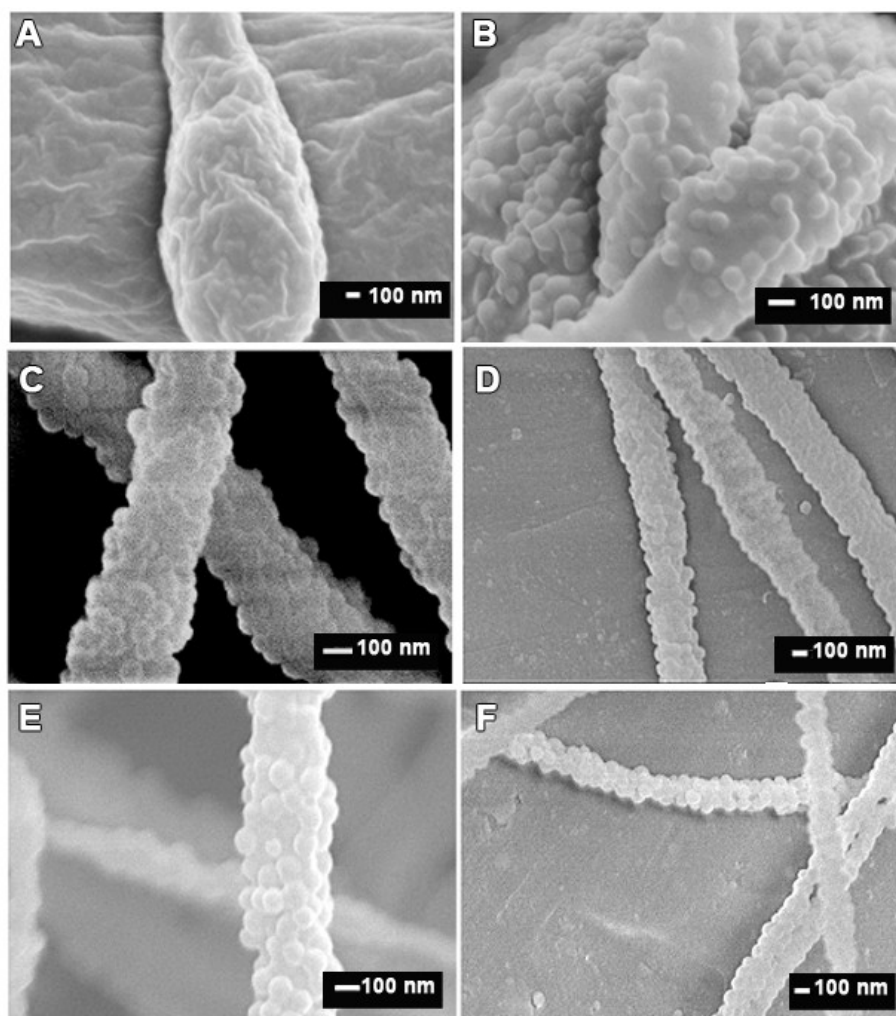
SEM-Aufnahmen der Fasern zeigten, wie sich die Strukturen der Fasern mit steigendem Glaspunkt verändern, wenn der Anteil an AMA konstant bei 1/6 gehalten wird. Die Proben mit einem Glaspunkt zwischen -36 °C und 8 °C ließen keine Partikelstruktur mehr erkennen. Die Partikelstruktur in den Fasern mit einem Glaspunkt dicht an der Verarbeitungstemperatur (26 °C und 36 °C) war noch zu erahnen, die Partikel zeigten Tendenzen zu deformieren und an den Kontaktstellen zu verschmelzen. Die Proben mit Glaspunkten von 60 °C und 113 °C zeigten deutlich eine nahezu unveränderte Partikelstruktur (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen A) -36 °C B) -21 °C C) 8 °C D) 36 °C E) 26 °C F) 60 °C G) 113 °C

Wurde der Anteil an AMA erhöht, zeigte sich ein deutlich anderes Bild. Während die Probe, die 1/6 AMA enthält, bei einem Glaspunkt von -39 °C kompakte Fasern ohne ersichtliche Partikelstruktur ergaben, zeigte sich ab einen AMA-Gehalt von 1/3, dass auch bei einem Glaspunkt von -15 °C die Partikelstruktur gut erhalten wurde. Die Partikel zeigten nur eine geringe Tendenz, an den Kontaktstellen zu verschmelzen. Die Proben mit einem AMA-Anteil von 50% bis 100% zeigten trotz einer Glasübergangstemperaturspanne die von 0 °C bis 170 °C reicht keine grundlegende

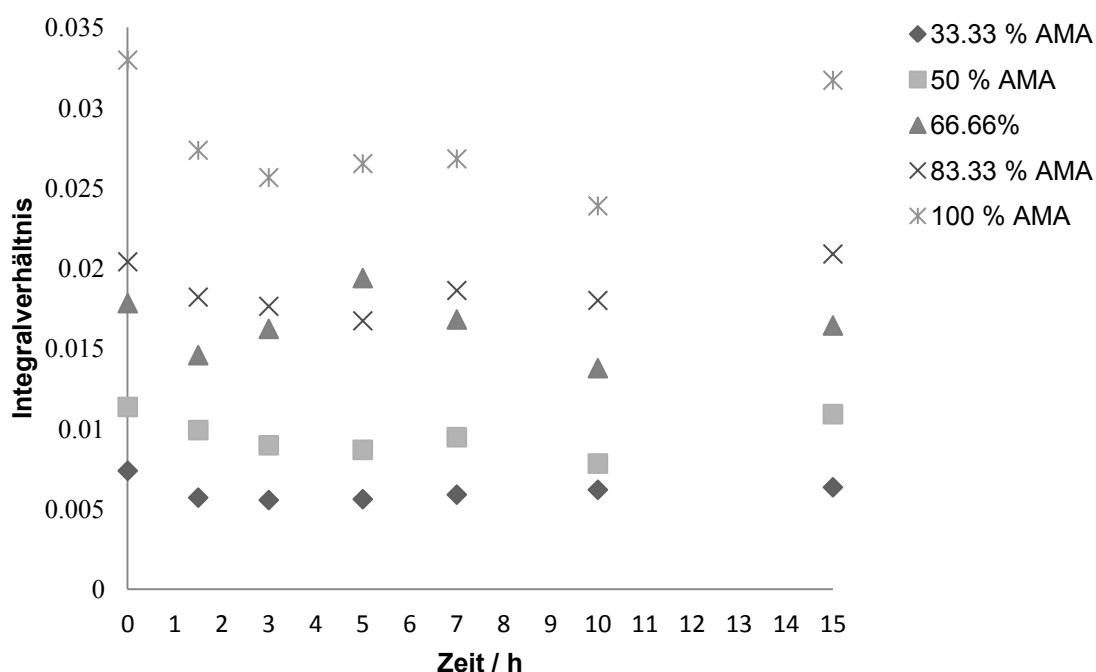
Unterschiede in der Struktur der Partikel. Diese lagen sphärisch und klar definiert in den Fasern vor (Abbildung 28).



**Abbildung 28:** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit unterschiedlichem Vernetzer-Anteil A) 16.66%) 33,33%) 50%D) 66.66% E) 83.33% F) 100%

Bevor das PVA durch Behandlung in einem Wasserbad bei 60 °C für eine Stunde entfernt wurde, wurden die Fasern vernetzt. Die Vernetzung der Fasern wurde durch Bestrahlung der Fasern mit einer Quecksilbermitteldruckdampflampe (150 Watt) durchgeführt. Der Verbrauch der Allylgruppen wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 29 ist der Verlauf der Verhältnisse des Integrals der Absorptionsbande des Allyls bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu dem Integral der Absorptionsbande des Carbonyls bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  über einen Bestrahlungszeitraum von 15 h aufgetragen. Dabei zeigte sich bei allen untersuchten Proben mit unterschiedlichem AMA Anteil das selbe Muster: Eine periodische Veränderung der Integralverhältnisse mit der Zeit fand statt. Die Werte durchliefen ein Minimum bei 3-4 h danach kam es einem erneuten Anstieg der Werte. Ein maximaler Wert wurde bei 7 h erreicht, ein zweites

Minimum wird bei 10 h durchlaufen, nach 15 h lag wieder ein Maximum vor, die Werte hatten nun wieder den Anfangswert erreicht. Das periodische Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die [2+2]-Fotocycloaddition ein reversibler Prozess ist. Das entstehende Cyclobutan kann bei UV-Bestrahlung wieder zu zwei Doppelbindungen zurückgespalten werden. Dies kann auch eine mögliche Ursache für den nicht vollständigen Verbrauch der Doppelbindungen sein, die maximale Reduktion des Signals lag bei rund 25% (Tabelle 4). Auch wurde der Umsatz der Doppelbindungen dadurch beschränkt, dass im festen Medium nur Gruppen reagieren können, die sich in geeigneter Position zueinander befinden. Eine Näherung der Doppelbindung durch Diffusion innerhalb der vernetzten hochviskosen oder festen Matrix ist nicht möglich. Durch diese Einschränkung konnten 75% der potenziellen Vernetzungsgruppen nicht genutzt werden.



**Abbildung 29** Auftragung des Integralverhältnisses des Allylgruppensignal bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu dem Carbonylgruppensignal bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  gegen die Bestrahlungszeit.

**Tabelle 4:** Maximale Abnahme des Integralverhältnisse

Anteil AMA/%	33.3	50	66.6	83.3	100
Maximale Abnahme des Integralverhältnisses /%	25	31	24	17	28

Auch die Proben, die bei konstanten AMA Anteil mit variierendem Glaspunkt hergestellt worden waren, wurden für 5h bestrahlt. Dabei kam es zu einer Abnahme

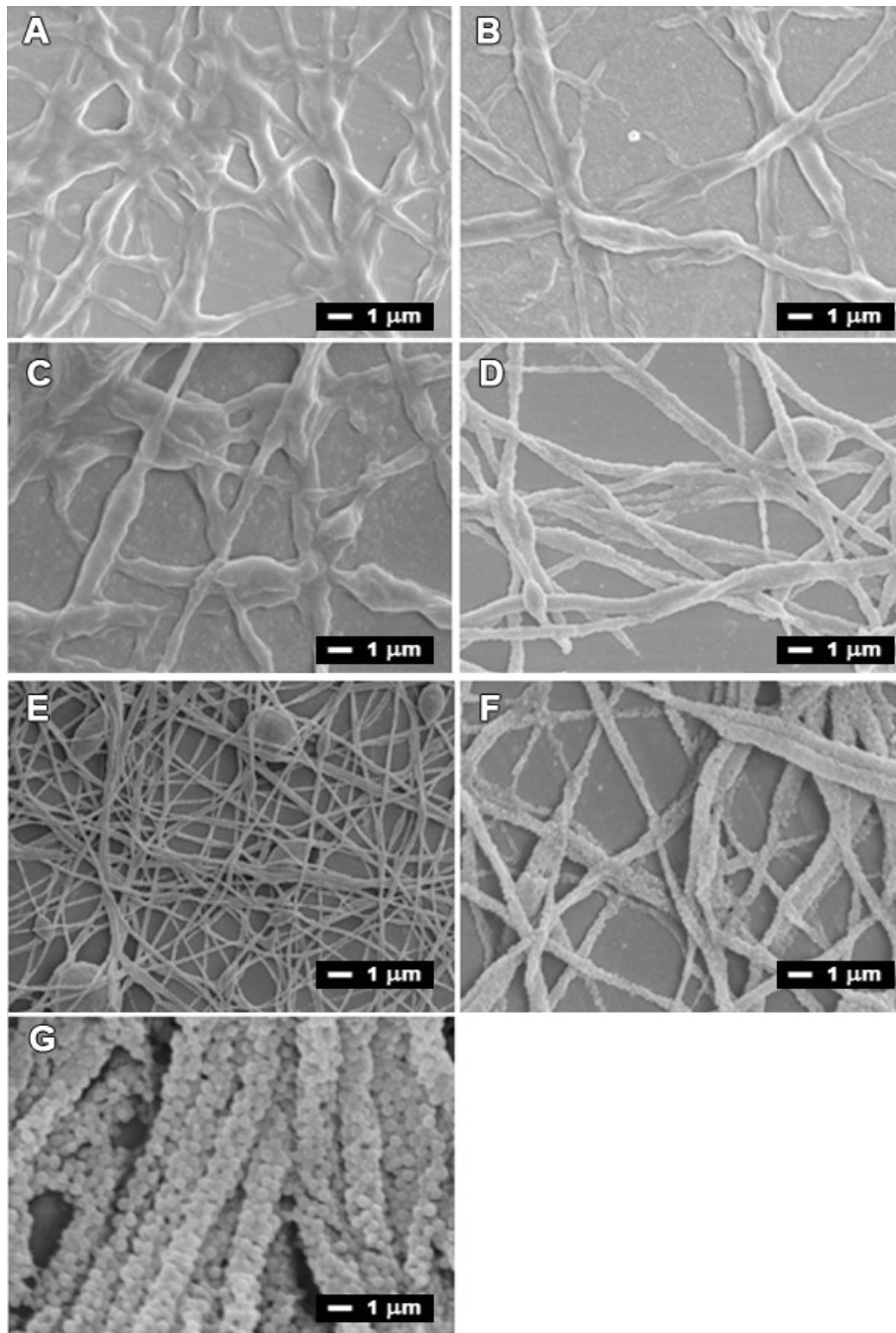
des Allylgruppensignals. Das Allylsignal bei diesen Proben ist sehr klein. Somit ist die Auswertung stark mit Fehlern behaftet (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Abnahme der Integralverhältnisse des Allylgruppensignals bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu dem Carbonylgruppensignal bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  nach 5 h UV-Bestrahlung.

Name	Integralverhältnis vor UV	Integralverhältnis nach UV	Abnahme /%
EG_NO290509_2	0,0046	0,0040	13
EG_NO220509_2	0,0030	0,0026	13
EG_NO250509_2	0,0027	0,0017	37
EG_NO020609_2	0,0025	0,0021	16
EG_NO250509_3	0,0021	0,0038	45
EG_NO270509_2	0,0017	0,0015	12
EG_NO190509_1	0,0022	0,0017	23

---

Nach der Wasserbehandlung und Vernetzung zeigte sich bei den Proben mit einem AMA-Anteil von 16,6% abhängig von ihrer Glasübergangstemperatur eine unterschiedliche strukturelle Integrität. Bei den Proben, deren Glasübergangstemperatur mit  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  deutlich unterhalb der Raumtemperatur lag, zeigte sich, dass die Fasern eine starke Tendenz hatten, zu verlaufen und an den Kontaktstellen zu verschmelzen. Diese Tendenz nahm mit steigender Glasübergangstemperatur ab. So zeigten die Fasern mit einem Glaspunkt von  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  trotz des leichten Verlaufs eine deutlich besser erhaltene Faserstruktur als die Proben mit einer Glasübergangstemperatur von  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Wie schon vor der Wasserbehandlung konnten keine Partikelstrukturen in den Fasern mehr erkannt werden. Die Fasern mit einem Glaspunkt von  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $39\text{ }^{\circ}\text{C}$  hatten ihre Faserstruktur gut beibehalten. Die Partikelstruktur konnte noch schwach erahnt werden. Bei Glaspunkten von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $113\text{ }^{\circ}\text{C}$  war die Partikelstruktur nach dem Herauslösen des Poly(vinylalkohol)s noch deutlicher ausgeprägt als davor. Bei der Probe mit einem Glaspunkt von  $113\text{ }^{\circ}\text{C}$  waren die durch das Entfernen des PVA entstandene Hohlräume zwischen den Fasern besonders deutlich zu erkennen (Abbildung 30).

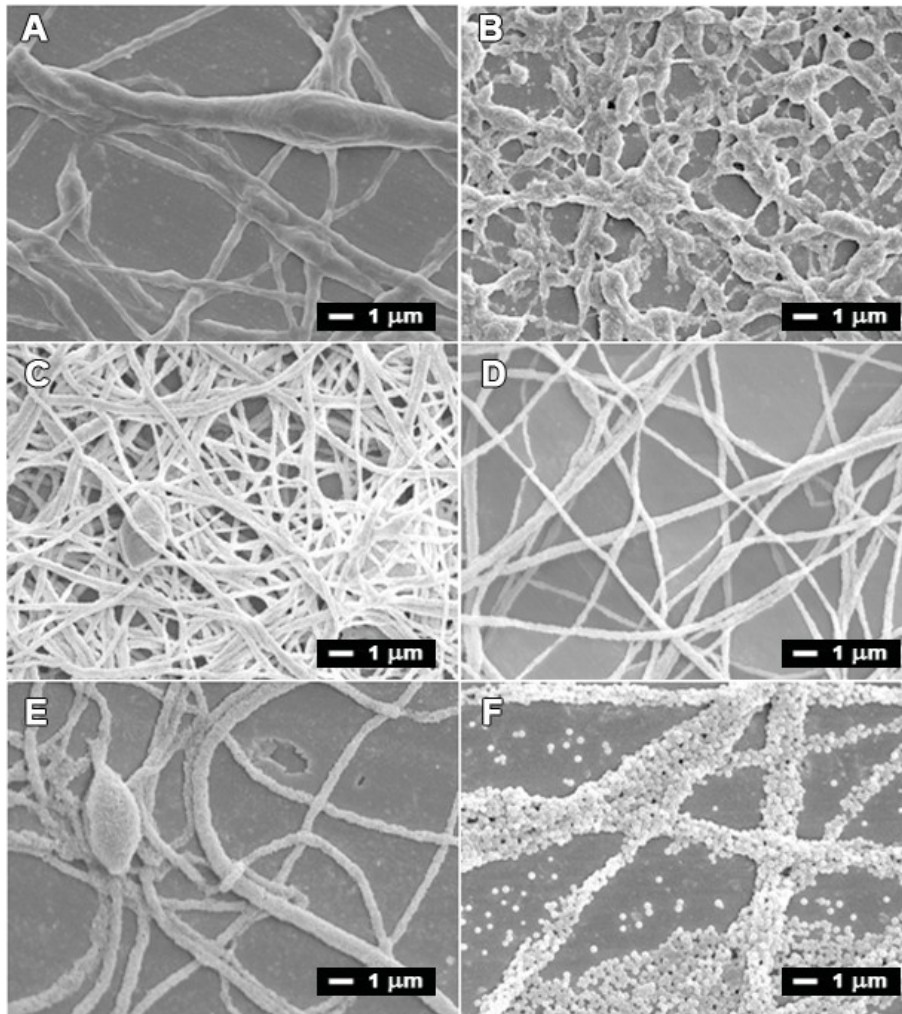


**Abbildung 30:** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen nach Wasserbehandlung A) -36 °C B) -21 °C C) 8 °C D) 36 °C E) 26 °C F) 60 °C G) 113 °C

Bei Vernetzeranteilen von mehr als 33,33%, blieben die Fasern in ihrer Struktur auch bei Glasübergangstemperaturen von -15 °C und 0 °C unverändert. Die Partikel liegen unverändert sphärisch vor, das Herauslösen des Poly(vinylalkohol)s führte zu einer deutlicheren Ausprägung der Hohlräume zwischen den Fasern. Bei einem AMA-Anteil von 100% kam es durch das Wasserbehandeln zu einem kompletten Zerfall der Fasern (Abbildung 31). Durch den Einsatz des anionischen Tensides Natriumdodecylsulfat trugen diese Partikel eine negative Oberflächenladung. Daher stoßen sich die Partikel voneinander ab. Dieser Effekt verhindert in einer Dispersion

eine Aggregation und ist zur Stabilisierung erwünscht, er destabilisiert jedoch Fasern bestehend aus diesen Partikeln.

Wenn die Partikel in der Lage sind, an den Kontaktstellen in einem gewissen Maß miteinander zu verschmelzen, können die Fasern sich genügend stabilisieren, um der Abstoßung entgegenzuwirken. Bei einem sehr hohen Vernetzungsgrad und Glaspunkt von 170 °C war die Beweglichkeit der Polymerketten stark eingeschränkt, so dass Diffusion der Ketten an den Kontaktstellen nicht mehr möglich ist.



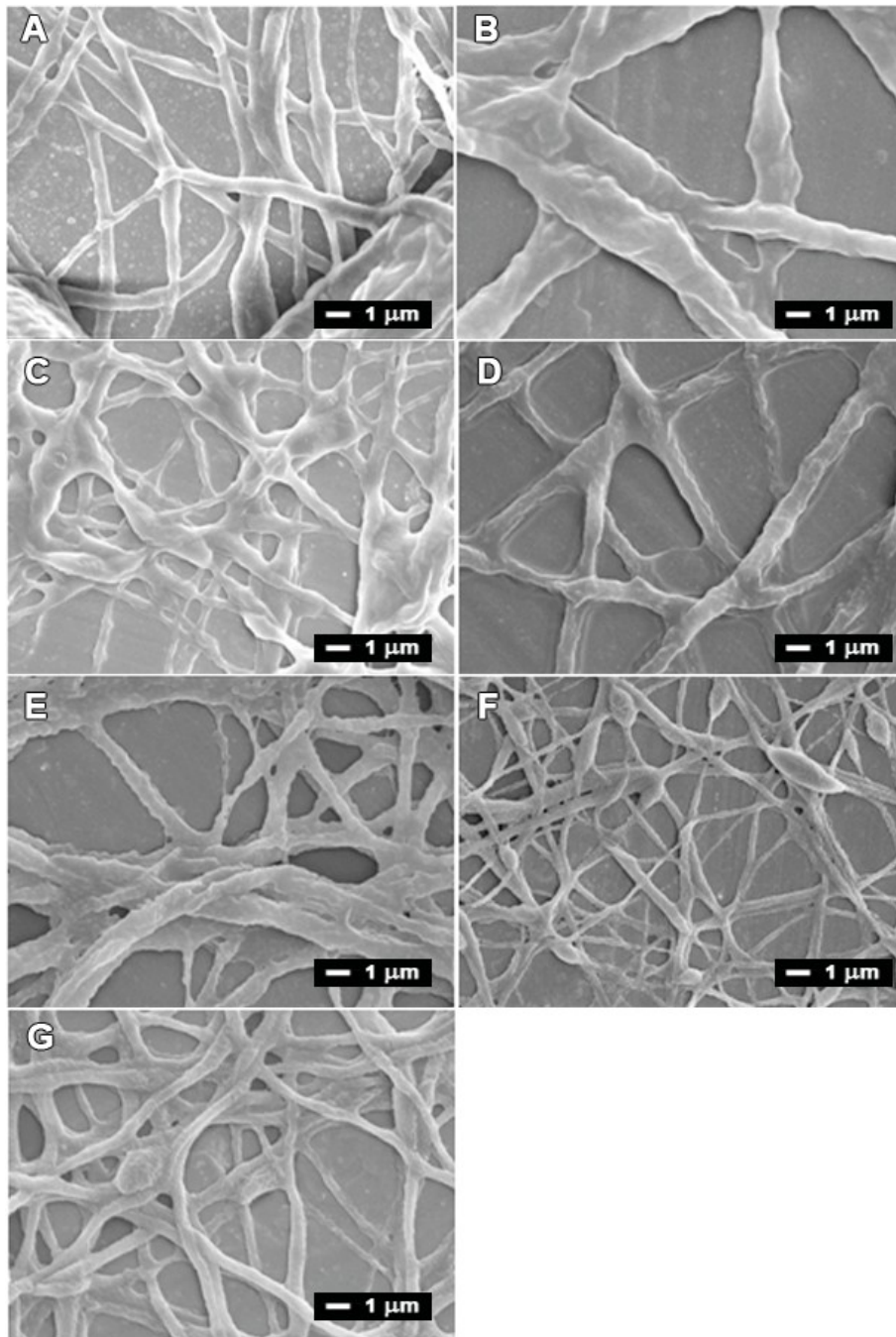
**Abbildung 31** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit unterschiedlichem Vernetzer-Anteil nach Wasserbehandlung A) 16.66% B) 33.33% C) 50% D) 66.66% E) 83.33% F) 100%

Die Fasern wurden für 60 Minuten in Chloroform gegeben und der Einfluss dieser Behandlung auf die Fasern wurde anhand SEM-Aufnahmen untersucht. Die vernetzten Partikel waren nicht in Chloroform löslich, aber wie schon von Thorsten Röcker angemerkt können diese Partikel in Chloroform redispergiert werden. Wurden die Partikel durch die Bestrahlung miteinander vernetzt, waren die Fasern stabil während dieser Behandlung und behielten ihre Struktur bei.

Bei einem AMA – Anteil von 16,66% veränderte sich bei den Fasern mit einem Glaspunkt von -36 bis 8 °C die Faserstruktur nicht wesentlich gegen über dem Bild, welches sich nach der Wasserbehandlung ergab. Die Proben mit einem Glaspunkt von 26-115 °C dagegen wiesen nach der Chloroformbehandlung keinerlei Partikelstruktur mehr auf. Die zuvor klar voneinander differenzierten Fasern schmolzen an den Kontaktstellen zusammen (Abbildung 32).

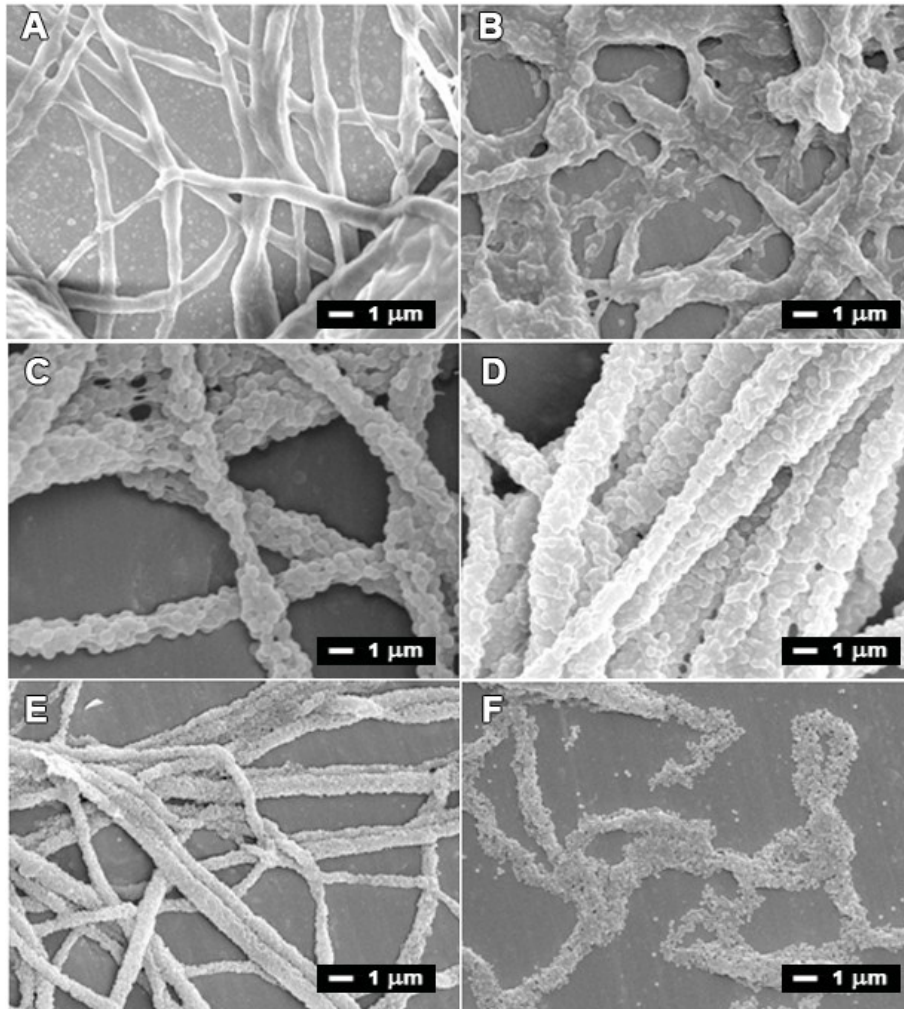
Durch die Aufnahme von Chloroform schwollen die Partikel auf und erweichten. Dadurch konnten die Partikel und Fasern an den Kontaktstellen miteinander Verschmelzen. Die Proben mit einem niedrigen Glaspunkt von 8 °C und weniger waren auch ohne Aufnahme von Chloroform weich und konnten diesen Prozess schon direkt nach dem Entfernen des stützenden Poly(vinylalkohol)s durchlaufen. Es ist offensichtlich, dass diese Partikel, trotz der Vernetzung, noch in der Lage waren, in Gegenwart entsprechender Weichmacher zu verschmelzen. Dies erklärt auch warum die Partikel, die mit einem Glaspunkten von 39 °C deutlich oberhalb der Raumtemperatur erweichen kompakte Fasern bilden konnten. Tenside und Wasser können als Weichmacher dienen und die minimale Filmbildungstemperatur der Dispersion deutlich gegenüber dem Glaspunkt des reinen Polymers erniedrigen.





**Abbildung 32:** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen nach Chloroformbehandlung A) -36 °C B) -21 °C C) 8 °C D) 36 °C E) 26 °C F) 60 °C G) 113 °C

Stieg der Vernetzungsgrad mit steigendem AMA-Anteil, sank auch das Vermögen der Partikel durch Chloroformaufnahme zu quellen und zu kompakten Fasern zu verschmelzen. Die Partikel lagen bei den Proben, die 33.33% oder mehr AMA enthielten deutlich sichtbar vor und waren lediglich an den Kontaktstellen geringfügig miteinander verschmolzen. Die Faserstruktur selbst lag unverändert vor. Die Fasern zeigten keine Tendenz, an den Kontaktstellen miteinander zu verschmelzen (Abbildung 33).



**Abbildung 33:** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit unterschiedlichem Vernetzer-Anteil nach Chloroformbehandlung A) 16.66%) 33,33%) 50%D) 66.66% E) 83.33% F) 100%

#### 6.2.2.3 *Einfluss der Vernetzung auf mechanische Eigenschaften*

Die mechanischen Eigenschaften der Fasern wurden durch Zugversuche an Proben mit parallel ausgerichteten Fasern bestimmt. Nach dem Entfernen des stabilisierenden Poly(vinylalkohol)s waren die Fasern mit geringer thermischer Stabilität oder schlechter Verschmelzung der Partikel zu instabil, um vermessen zu werden. Daher wurden alle Messungen an Proben durchgeführt, die das wasserlösliche Polymer noch enthielten.

Die parallel ausgerichteten Faserproben wurden hergestellt, indem die Elektrospinformulierungen mit 10 cm Abstand bei einer Spannung von 20 kV auf ein 1 cm breites rotierendes Rad (1000 U/min) gesponnen wurden. Die so entstandenen Streifen wurden in 2 cm lange Stücke geschnitten und beidseitig für 5 h mit einer UV-Lichtquelle bestrahlt, um ein gleichmäßiges Bestrahlen zu erreichen.

Um den E-Modul zu berechnen, wurde die effektive Fläche des Querschnittes berechnet ( $A_{eff}$ ). Diese Fläche wurde aus der Dichte des Fasermaterials ( $\rho$ ) dem Gewicht ( $m$ ) und der Länge ( $l$ ) der Proben mit folgender Formel berechnet:

$$A_{eff} = \frac{m}{l\rho} \quad (3)$$

Es wurde eine hypothetische Dichte von 1 g/cm angenommen.

Es wurden zunächst die Proben mit einem AMA-Gehalt von 16.66% und Glaspunkten von -36 °C und 113 °C sowie die Proben mit einem AMA-Anteil von 33.33% bei einem Glaspunkt von -15 °C und einem AMA-Anteil von 100% bei einem Glaspunkt von 170 °C verglichen (Tabelle 6).

Dabei zeigte die Probe mit dem niedrigsten Glaspunkt von -36 °C bei einem Vernetzeranteil von 16.6% den höchsten E-Modul mit einem Wert von 40.6 MPa. Die Probe, die mit 100% AMA und 170 °C den höchsten Vernetzeranteil und Glaspunkt aufwies, zeigte mit 6 MPa den geringsten E-Modul. Damit spiegelten die mechanischen Eigenschaften wie erwartet die Fähigkeit der Partikel an den Kontaktstellen zu verschmelzen wieder: Je beweglicher die Polymerketten desto besser die mechanische Stabilisierung. Interessant ist die Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der Fasern mit einem Vernetzeranteil von 16.6% und einem Glaspunkt von 113 °C und der Probe mit einem Glaspunkt von -15 °C und einem AMA-Anteil von 33.3%. Bei beiden Proben ist die Kettenbeweglichkeit entweder aufgrund des hohen Glaspunktes oder aufgrund eines hohen Vernetzungsgrad gegenüber der Probe mit 16.6% AMA und einem  $T_g$  von -36 °C reduziert. Wie zu erwarten, zeigten diese Proben auch ein geringeres E-Modul. Es zeigte sich, dass der Einfluss des höheren Vernetzeranteiles auf die mechanischen Eigenschaften mit einer Reduktion des E-Moduls auf 6.8 MPa deutlich größer ist, als der des erhöhten Glaspunktes, bei dem der E-Modul nur auf 24.4 MPa sank. Es scheint, dass auch bei einem Glaspunkt von 113 °C ein gewisses Verschmelzen der Partikel möglich ist.

Dass die Partikel aller Proben mit einem AMA-Anteil von 16.6% unter geeigneten Voraussetzungen miteinander verschmelzen können, zeige sich bei der Behandlung der aus ihnen bestehenden Fasern mit Chloroform, bei der in allen Proben die Partikel unabhängig vom Glaspunkt des Polymeres zu kompakten Fasern

verschmelzen konnten. Durch Tenside und Wasser kann es zu einem Weichmachen der Partikel in der Dispersion kommen. Zudem wirken durch das Verstrecken und Peitschen des Jets beim Elektrosplennen hohe Kräfte auf die Partikel. Es ist denkbar, dass dadurch ein geringfügiges Durchdringen der Partikel an den Kontaktstellen ermöglicht wird.

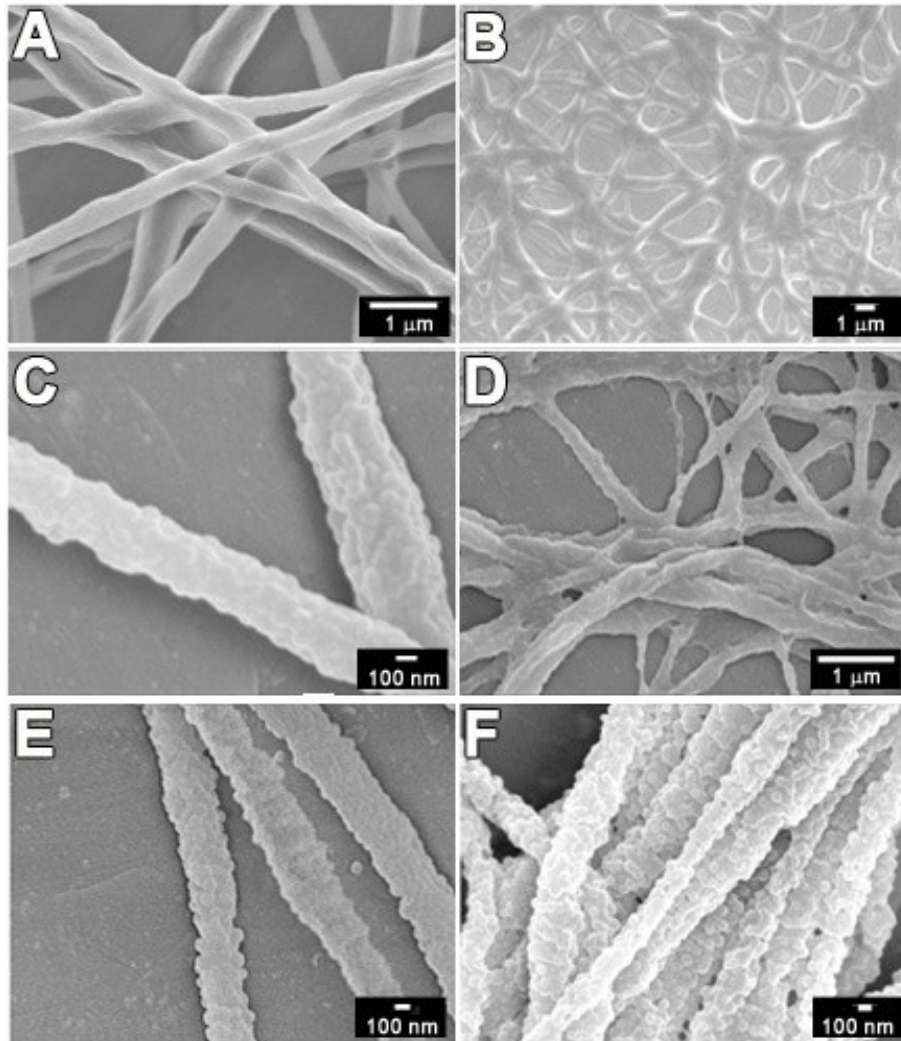
Die Behandlung mit Chloroform zeigte auch, dass mit einem AMA-Anteil von 33.3% und mehr auch in Gegenwart eines geeigneten Weichmachers die Partikel nicht miteinander verschmelzen konnten und die Partikelstruktur weitestgehend beibehalten wurde. Die Interaktion vernetzter Partikel innerhalb dieser Fasern wird also nicht wie bei unvernetzten Polymeren hauptsächlich über die Glasübergangstemperatur gesteuert, sondern über den Vernetzungsgrad des Polymers.

Um den Einfluss des Vernetzungsgrades auf die mechanischen Eigenschaften besser einschätzen zu können, wurden drei Proben mit dicht beieinander liegendem Glaspunkten von 34 °C-39 °C hergestellt. Dabei wurde der Vernetzeranteil zu 0%, 16.66% und 66% eingestellt. In Abbildung 34 wurden die Fasern, die aus diesen Partikeln hergestellt wurden, vor und nach Wasserbehandlung miteinander verglichen. Es fiel auf, dass mit steigendem Vernetzeranteil, die Partikelstruktur zunehmend besser erhalten blieb. Bei 0% AMA lagen keine Partikel vor und die Fasern zerliefen nach Entfernung des stützenden Poly(vinylalkohol)s. Bei einem AMA-Anteil von 16.6% lagen die Partikel noch sichtbar, aber an den Kontaktstellen stark miteinander verschmolzen, vor. Das Entfernen des PVA änderte die Faserstruktur kaum. Bei 66% AMA lagen die Partikel deutlich nebeneinander vor, das Entfernen des PVA führt zu einer stärker ausgeprägten Partikelstruktur.

Auch hier spiegelten die mechanischen Eigenschaften die Fähigkeit der Partikel zu verschmelzen wieder. Mit 140 MPa zeigen die unvernetzten Partikel den höchsten E-Modul, gefolgt von einem Wert von 52 MPa für die Proben mit 16.6% Vernetzer und einem Wert von 3.7 MPa für die Proben mit einem AMA-Anteil von 66.66%.

Das Vernetzen der Partikel hat einen starken Einfluss auf die Stabilität der Fasern, selbst die stabilsten Fasern mit einem E-Modul von 52 MPa hatten nur einen Wert, der bei ca. einem Drittel des Wertes der unvernetzten Fasern lag. Auch die Probe mit einem  $T_g$  von -36 °C und einem AMA-Anteil von 16.6%, die optisch keine Partikelstruktur mehr erkennen ließ und die über scheinbar kompakte Fasern

verfügte, hatte mit 40 MPa einen deutlich geringeren E-Modul als die unvernetzten Fasern. Es scheint, dass selbst wenn die Partikel deformieren und an den Kontaktstellen miteinander verschmolzen, dieser Prozess nur auf die Randbereiche der Partikel beschränkt war und kein durchgängiges Ineinanderverlaufen der Partikel stattfand.



**Abbildung 34:** SEM Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit variierendem Vernetzungsgrad bei gleichen Glaspunkten von ca 35 °C. Obere Reihe kein AMA A) vor B) nach UV-Bestrahlung und Wasserbehandlung. Mittlere Reihe 16,6% AMA C) vor D) nach UV-Bestrahlung und Wasserbehandlung. Untere Reihe 33,3% AMA E) vor F) nach UV-Bestrahlung und Wasserbehandlung.

Durch die UV-Bestrahlung wurden die noch unreaktierten Doppelbindungen zu Vernetzungsreaktionen angeregt.

Dabei zeigte sich, dass die Fasern, die kein AMA enthielten, mit 140 MPa vor und 146 MPa nach Bestrahlung keine nennenswerte Änderung des E-Moduls unterliefen. Dies zeigte, dass auftretende Änderungen des E-Moduls durch die Bestrahlung auf die Anwesenheit von Doppelbindungen zurückzuführen waren.

Auch die Proben mit 66% (3.7 MPa auf 3.8 MPa) und 100% AMA-Anteil (6 MPa auf 7,7 MPa) zeigten keine signifikante Änderung des E-Moduls durch die Bestrahlung. IR-Messungen der Fasern hatten ergeben, dass bei diesen Proben eine Reduktion der Doppelbindungen stattfand (Abbildung 29). Jedoch konnte diese Reaktion nur im Inneren der Partikel stattfinden, da der Kontakt zwischen den Partikeln nicht gegeben war. Eine Vernetzung jedoch, die innerhalb der nicht miteinander verbundenen Partikel stattfand, konnte nicht zur Stabilisierung der Faser beitragen.

Bei den Proben mit einem AMA-Anteil von 33,3% und weniger kam es zu einem Anstieg des E-Moduls mit der UV-Bestrahlung. Es kann von einer Vernetzung der Partikel untereinander ausgegangen werden. Bei einem AMA-Anteil von 33,3% stieg der E-Modul von 6,8 MPa auf 11,8 MPa, dies ist relativ der höchste erreichte Anstieg. Bei den Fasern mit einem AMA-Anteil von 16,66% kam es bei allen Proben durch die UV-Bestrahlung zu einem deutlichen Anstieg des E-Moduls. Die Fasern mit einem Glaspunkt von 36 °C erreichten mit einem Anstieg von 52 MPa auf 72 MPa den höchsten absoluten Wert des E-Moduls für Fasern hergestellt aus vernetzten Partikeln. Doch konnte die Vernetzung den E-Modul nur auf einen Wert erhöhen, der etwa der Hälfte des Wertes der AMA-freien Fasern entspricht.

**Tabelle 6:** Änderung der mechanischen Eigenschaften ausgerichteter elektrogesponnener Faservliese nach UV-Bestrahlung

Name	Anteil AMA /%	T <sub>g</sub> / °C	E-Modul vor Bestrahlung / MPa (SD)	E-Modul nach Bestrahlung / MPa (SD)
EG180909_1	0	39	140 (31)	148 (20)
EG_NO190509_1	16,66	-36	40 (26)	54 (10)
EG_220609_1	16,66	36	52 (12)	72 (17)
EG_NO290509_2	16,66	113	24 (4)	54 (4)
EG_220609_1	33,33	-15	7 (2)	12 (6)
EG_230609_2	66,66	34	4 (3)	4 (2)
EG_240609_2	100	170	6 (4)	8 (4)

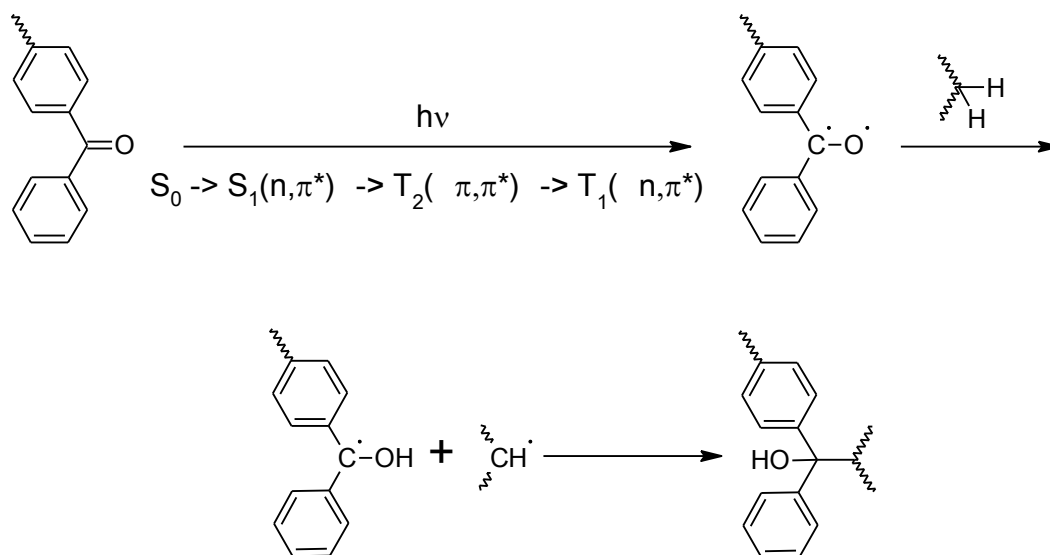


## 6.3 Vernetzung filmbildender Partikel

### 6.3.1 Hintergründe

Mechanische und thermische Stabilität kann durch, das in Abbildung 18 vorgestellten Konzept Nr 2 erreicht werden. Hier wird ein Vernetzer in das Polymer eingearbeitet, der erst nach Bildung der Fasern zur Reaktion gebracht wird. Wird ein Polymer mit hinreichend geringer Minimumfilmbildungstemperatur eingesetzt, können die Polymerketten zunächst ungehindert ineinander diffundieren. Die Partikel verschmelzen zu einer kompakten Faser. Werden die vernetzenden Funktionen dann angeregt, kommt es zu einer homogen Vernetzung über die gesamte Faser. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist der Einsatz eines Fotovernetzlers, der während der Polymerisation nicht reagiert und eine nachfolgende Vernetzung durch Bestrahlung des Faservlieses anzuregen.

Besonders gut für diese Anwendung geeignet sind Benzophenonderivate. Diese sind unter Ausschluss von Licht chemisch inert. Durch UV-Strahlung können sie zu einem Triplettzustand angeregt werden und verfügen dann über eine gut erforschte Fähigkeit in vielen chemischen Umgebungen Wasserstoffatome von C-H Bindungen zu abstrahieren, um anschließend durch Rekombination neue Bindungen zu bilden (Schema 2).<sup>64-69</sup>



**Schema 2:** Reaktionsschema der UV-Vernetzung von Benzophenonderivaten

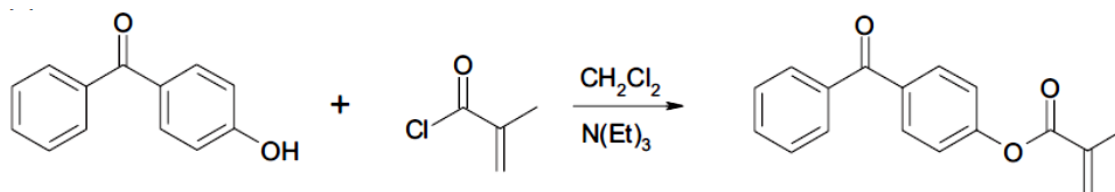
Diese Reaktion der Benzophenonderivate wurde in verschiedenen Arbeiten genutzt, um Fotovernetzung in verschiedenen Polymeren zu induzieren.<sup>70-77</sup> Von Interesse ist diese Reaktion für die hier vorgestellte Anwendung aufgrund der Unreaktivität der

Benzophenoneinheiten während der Polymerisation, der schnellen Umsetzung der Gruppen und der Tatsache, dass die Reaktion an jeder Vernetzerguppe des Polymers stattfinden kann, da nicht zwei Vernetzerguppen miteinander reagieren, sondern als Reaktionspartner jede beliebige C-H Bindung in der Nachbarschaft zur Verfügung steht.

### 6.3.2 Ergebnisse und Diskussion

#### 6.3.2.1 Dispersionen

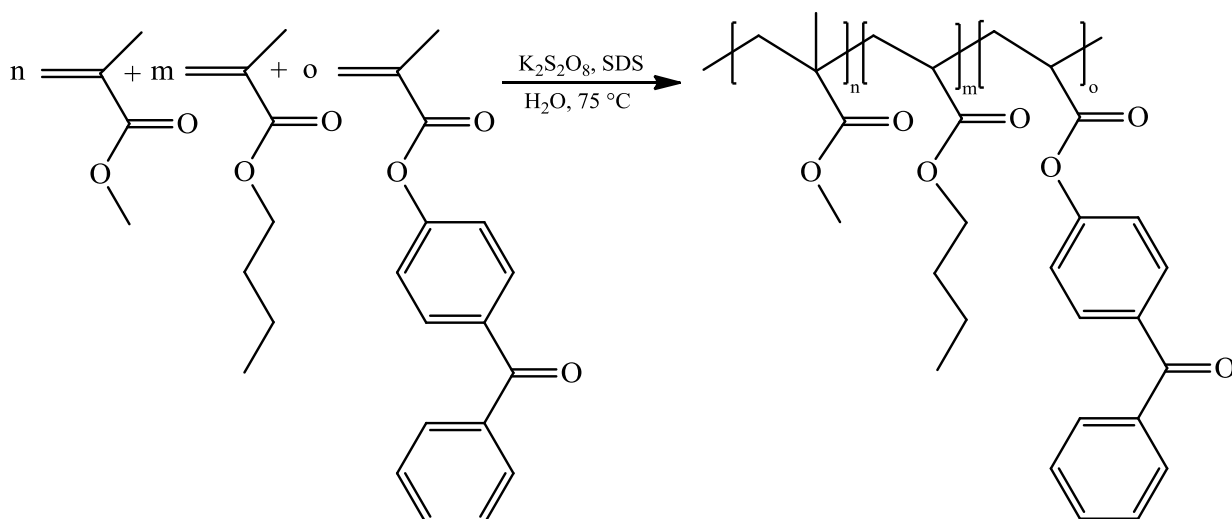
Als Benzophenonderivat wurde 4-Methacryloyl-oxy-Benzophenon (MABP) eingesetzt. Dieses wurde in einer Einstufenreaktion mit bis zu 94% Ausbeute aus 4-Hydroxybenzophenon und Methacrylsäurechlorid hergestellt.<sup>71</sup>



**Schema 3:** Synthese des 4-Methacryloyl-oxy-Benzophenon

Der Fotovernetzer wurde in Emulsionspolymerisation mit Butylacrylat und Methylmethacrylat copolymerisiert. Dabei wurde das Verhältnis Butylacrylat zu Methylmethacrylat konstant bei 2:3 gehalten. Der Anteil MABP wurde von 0% bis 10% variiert. Natriumdodecylsulfat wurde als Tensid und Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter eingesetzt.





**Schema 4:** Synthese der Dispersionen fotovernetzbarer Partikel durch Emulsionscopolymerisation von MABP, MMA, und BA.

Der eingebaute Anteil MABP wurde per  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen und entsprach dem eingesetzten Anteil. Da die Probe mit 10% MABP nicht vollständig löslich war, konnte hier der Einbau nicht bestimmt werden.

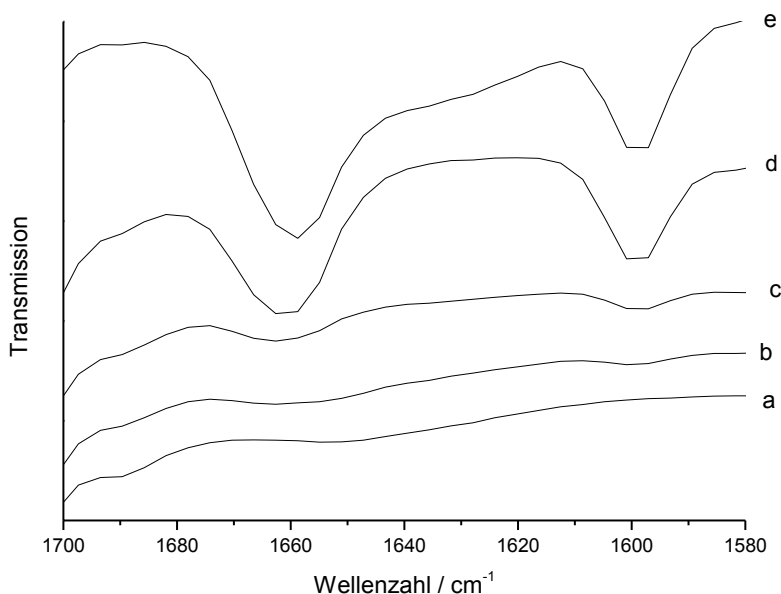
Die Größe der Latexpartikel lag zwischen 65 nm und 112 nm, der Feststoffgehalt bei 23-27 gew.% und das Zetapotenzial der auf 5 gew.% verdünnten Dispersionen lag zwischen -55 mV und -72 mV. Der Glaspunkt der Polymere lag bis auf die Probe die 10 mol% MABP enthielt mit 35-41 °C knapp 15 °C oberhalb der Raumtemperatur. Die Probe mit dem höchsten MABP-Anteil von 10 mol% hatte einen deutlich höheren Glaspunkt von 54 °C (Tabelle 7).

**Tabelle 7** Überblick über die Eigenschaften der eingesetzten Polymerdispersionen mit variierendem MABP-Gehalt

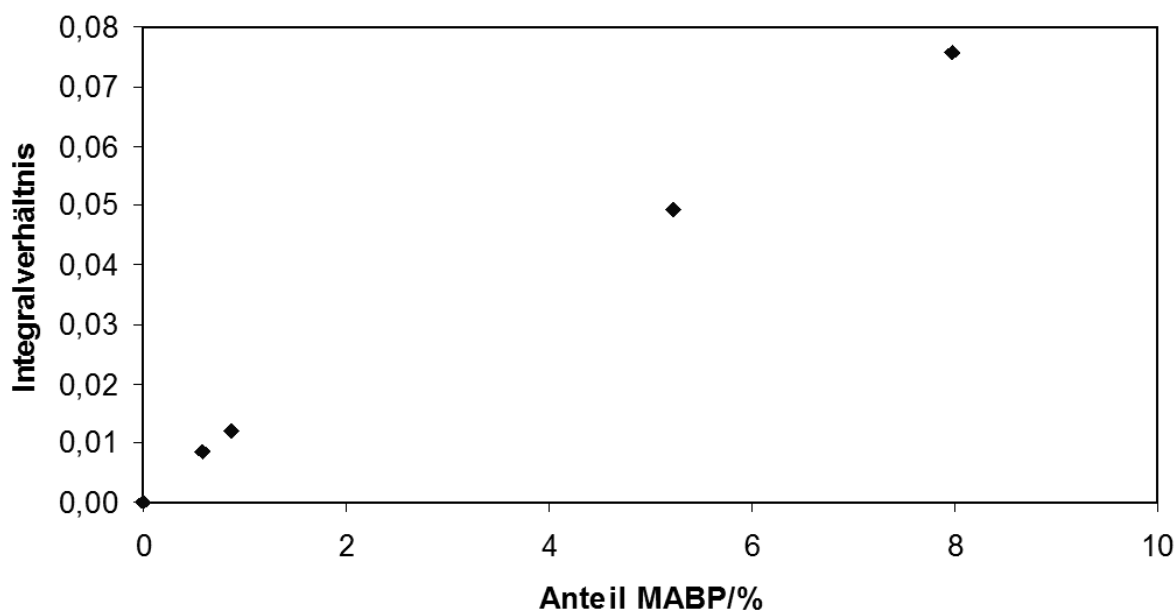
Name	Anteil MABP (theo.) / mol%	Anteil MABP (exp) / mol%	$T_g$ / °C	Feststoffgehalt / gew.%	Partikelgröße / nm	Zetapotenzial / mV
EG180909_1	0	0	39	23	65	-55
EG180909_2	1	1	35	23	76	-64
EG230909_1	2	2	36	24	74	-57
EG210909_3	5	5	41	26	78	-55
EG210909_2	10	*	54	27	112	-72

\*Das Polymer war nicht löslich.

Durch IR-Spektroskopie konnte in den Polymeren das Signal der C=O Valenzschwingungen des Benzophenons bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden (Abbildung 35). Das Verhältnis der Absorptionsbande des Carbonyls zu der Absorptionsbande der C=O Valenzschwingung der Ester bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  steigt linear mit dem eingesetzten Anteil des MABPs an (Abbildung 36).



**Abbildung 35:** IR-Spektren der Polymere mit unterschiedlichem MABP-Gehalt

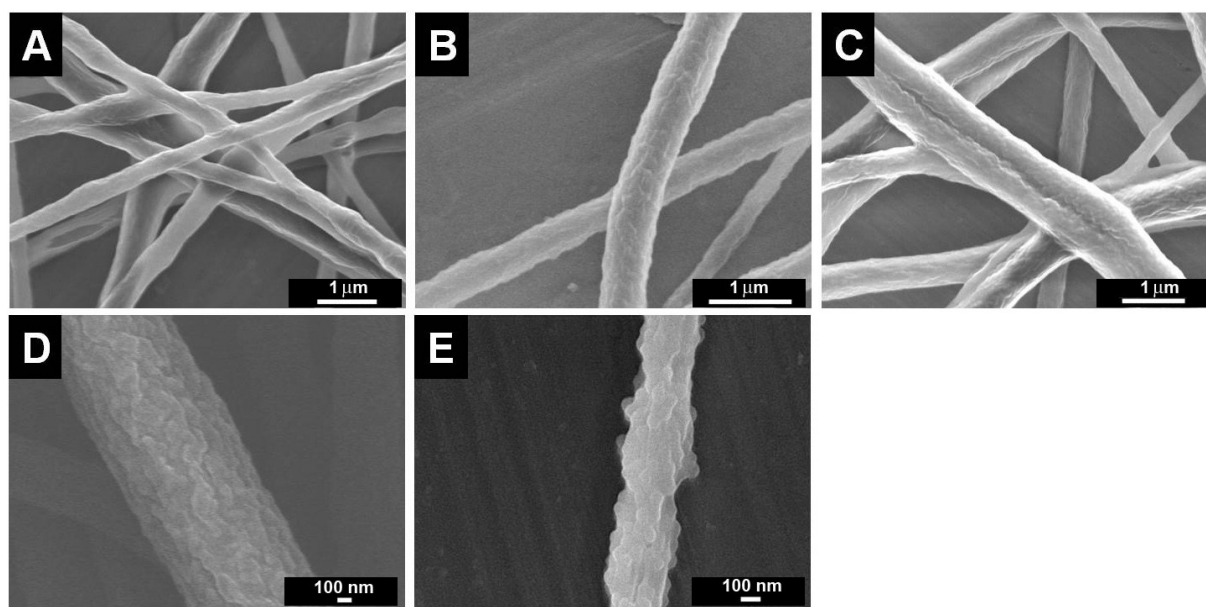


**Abbildung 36:** Integralverhältnis der Ketonschwingung des Benzophenons bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu der Esterschwingung bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  gegen den Anteil MABP

### 6.3.2.2 *Elektrospinnen und Fotovernetzung*

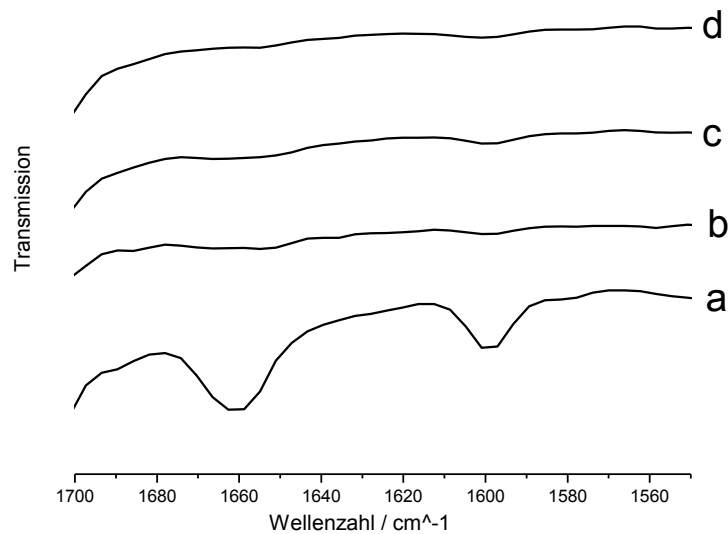
Die Dispersionen wurden mit einer wässrigen Poly(vinylalkohol)lösung (25 gew.%) so gemischt, dass Elektrospinnformulierungen mit einem Feststoffgehalt von 25 gew.% und einem Verhältnis PVA zu Dispersionspolymer von 1:4 erhalten wurden. Die so hergestellten Lösungen wurden anschließend durch Elektrospinnen bei einer Spannung von 40 kV mit einer Entfernung von 20 cm und einem Nachschub von 0,05 mL/min versponnen. Die Proben wurden auf Aluminiumfolie gesammelt.

Die Fasern mit 0-5% MABP lagen nach dem Spinnen als weitestgehend glatte Fasern ohne ersichtliche Partikelstruktur vor. Lediglich die Fasern, die bei einem MABP-Anteil von 10% eine Glasübergangstemperatur von 54 °C aufwiesen, zeigten nach dem Verspinnen noch die Struktur einzelner Partikel (Abbildung 37).



**Abbildung 37:** SEM-Aufnahmen der unbehandelten Fasern hergestellt aus Dispersionen mit A) 0% MABP B) 1% MABP C) 2% MABP D) 5% MABP E) 10% MABP

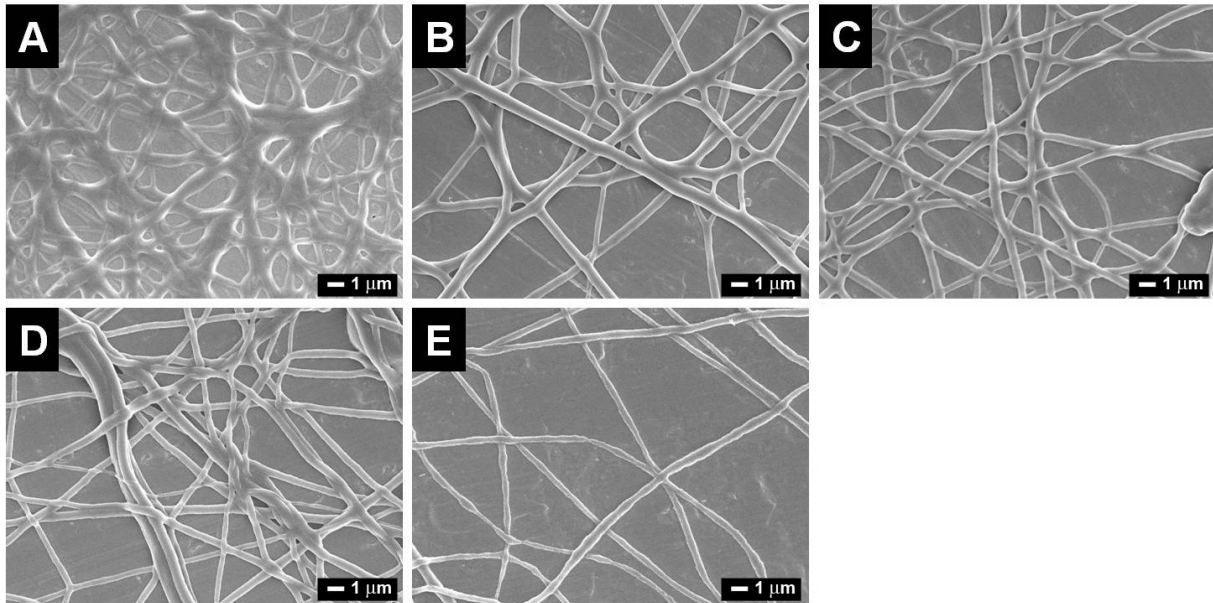
Die Fasern wurden durch Bestrahlung mit einer UV-Lichtquelle vernetzt. Der Umsatz der Carbonylgruppe des Benzophenons wurde dabei mittels IR-Spektroskopie beobachtet. In Abbildung 38 ist die Veränderung des IR-Spektrums der Fasern mit unterschiedlich langer UV-Bestrahlung der Probe mit 5% MABP dargestellt. Schon nach 5 min wurde ein Großteil der Gruppen umgesetzt, nach 15 min konnten keine Carbonylgruppen des Benzophenons mehr nachgewiesen werden. Alle Vernetzergruppen des Polymers konnten umgesetzt werden.



**Abbildung 38:** Auszüge der IR-Spektren von Fasern mit 5%MABP a) vor und nach UV-Behandlung für b) 5 min c) 10 min d) 15 min

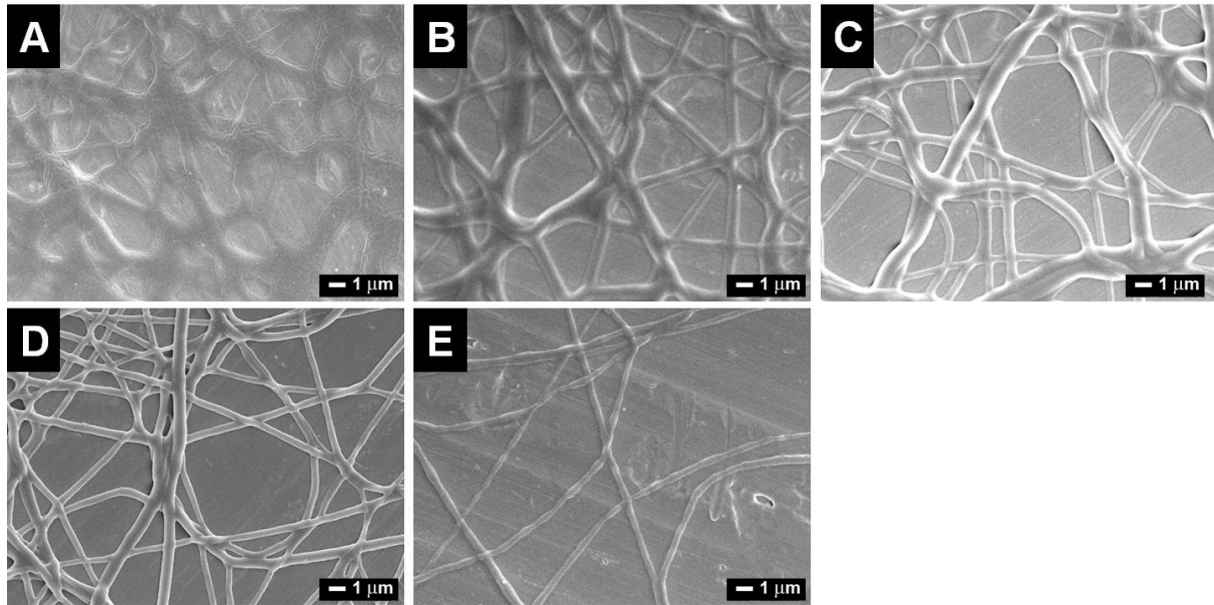
Nach Vernetzung wurden die Fasern für eine Stunde bei 60 °C in Wasser behandelt um das wasserlösliche PVA zu entfernen, anders als bei den AMA vernetzten Fasern konnte hier jedoch das wasserlösliche Matrixpolymer nicht mehr rückstandslos herausgelöst werden, die Vernetzungsreaktion ist nicht nur auf das Polymer der Latexpartikel beschränkt und kann auch mit den C-H-Bindungen des PVA-Rückgrates stattfinden. Daher verblieben 25% des PVA in den Fasern.

Nach der Wasserbehandlung kam es zu einem deutlichen Formverlust der vernetzerfreien Fasern. Die Fasern zerflossen und bildeten Verfilmungen an den Kontaktstellen. Enthielten diese jedoch Vernetzer, blieben sie in ihrer Form erhalten. An den Kontaktstellen kam es zu einem leichten Verschmelzen der Fasern. Bei der Probe mit einem MABP-Anteil von 10% verschmolzen die zuvor noch deutlich ausgeprägten Partikel zu einer kompakten Faser (Abbildung 39).



**Abbildung 39:** SEM-Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit A) 0% MABP B) 1% MABP C) 2% MABP D) 5% MABP E) 10% MABP nach Fotovernetzung und Wasserbehandlung

Um die Temperaturbeständigkeit der Fasern zu überprüfen, wurden diese über 24 h bei einer Temperatur von 100 °C behandelt. SEM-Bilder der so behandelten Proben zeigten, dass die Fasern, die keinen Vernetzer enthielten, dabei ihre dreidimensionale Struktur vollständig verloren und zu Filmen zerliefen. Die ehemalige Faserstruktur war noch zu erahnen, da die dünne Lage an Fasern nicht genug Polymer enthielt, um einen geschlossenen Film zu bilden. Die Fasern, die einen Anteil von 1% und 2% MABP enthielten, zeigten ein leichtes Aufspreizen der Fasern, die auf ein Erweichen des Polymers während der Wärmebehandlung zurückzuführen ist. Ab einem MABP-Gehalt von 5% kam es auch durch die lange Behandlung bei Temperaturen von mehr als 50 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur zu keiner Veränderung der Faserform (Abbildung 40).



**Abbildung 40:** SEM-Aufnahmen der Fasern hergestellt aus Dispersionen mit A) 0% MABP B) 1% MABP C) 2% MABP D) 5% MABP E) 10% MABP nach Wärmebehandlung bei 100 °C

Die Faserdurchmesser bei jedem Behandlungsschritt wurden bestimmt. Vor der Behandlung lagen die mittleren Durchmesser der Fasern zwischen 410 und 646 nm. Nach UV-Bestrahlung und Wasserbehandlung kam es bei allen Proben die Vernetzer enthielten zu einer leichten Reduktion des Faserdurchmessers, was auf das Herauslösen des PVA zurückzuführen sein könnte. Die vernetzerfreien Fasern hingegen zeigten nach der Wasserbehandlung eine scheinbare Zunahme des Faserdurchmessers, da es durch das Erweichen des Polymers zu einem Aufspreizen und somit zu einer Verbreiterung der Fasern kam. Der Durchmesser dieser Fasern stieg auch bei der Wärmebehandlung an. Die vernetzten Fasern hingegen zeigten keine signifikante Veränderung des Durchmessers unter der Wärmebehandlung (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Einfluss der Behandlungen auf den Faserdurchmesser der Fasern mit unterschiedlichem Gehalt MABP

Anteil MABP /%	0	1	2	5	10
Durchmesser vor Behandlung (SD) / nm	410 (120)	646 (153)	629 (157)	571 (131)	558 (277)
Durchmesser nach Wasserbehandlung (SD) / nm	654 (233)	558 (169)	536 (136)	547 (109)	447 (143)
Durchmesser nach Wärmebehandlung (SD) / nm	790 (265)	597 (175)	590 (209)	493 (115)	378 (94)

### 6.3.2.3 Einfluss der Vernetzung auf mechanische Eigenschaften

Um den Einfluss der Fotovernetzung auf die mechanischen Eigenschaften zu prüfen, wurden, wie auch bei den mit AMA vernetzten Proben, gerichtete Faserproben hergestellt. Indem die Fasern mit einem sich mit 1000 U/min drehendes Rad gesammelt wurden. Da die nicht vernetzten Fasern ohne Matrixpolymer nicht stabil waren, konnten die Messungen auch hier nur mit Fasern durchgeführt werden, die noch PVA enthielten. Um die Fasern zu vernetzen, wurden diese für je 30 min von jeder Seite bestrahlt.

Um die Spannung und den E-Modul zu berechnen, wurde auch hier die effektive Fläche des Querschnittes berechnet ( $A_{\text{eff}}$ ) mit Formel 3 berechnet.

Alle MABP-haltigen Proben zeigten auch vor der Vernetzung einen Wert des E-Moduls, welcher deutlich oberhalb des E-Moduls der vernetzerfreien Probe liegt (Tabelle 9). Die Anwesenheit des Vernetzers verhindert ein Verschmelzen der Partikel nicht und erlaubte daher das Formen einer durchgängigen Phase des Latexpolymers. Nach UV-Bestrahlung zeigte die vernetzerfreie Probe keine signifikante Änderung des E-Moduls. Enthielten die Proben MABP, stieg der E-Modul um 17-56% an. Die größte Zunahme zeigte die Probe, welche 5% MABP enthielt. Die Probe mit einem MABP-Anteil von 10% zeigte mit 17% den geringsten Anstieg. Wie in Abbildung 37 ersichtlich waren die Partikel noch sichtbar und lagen nicht vollständig miteinander verschmolzen vor. Dadurch konnte die Vernetzungsreaktion nur erschwert zwischen den Partikeln stattfinden und trug so nur reduziert zu der mechanischen Stabilisierung der Fasern bei.

**Tabelle 9** Änderung der mechanischen Eigenschaften ausgerichteter Fasern durch Fotovernetzung

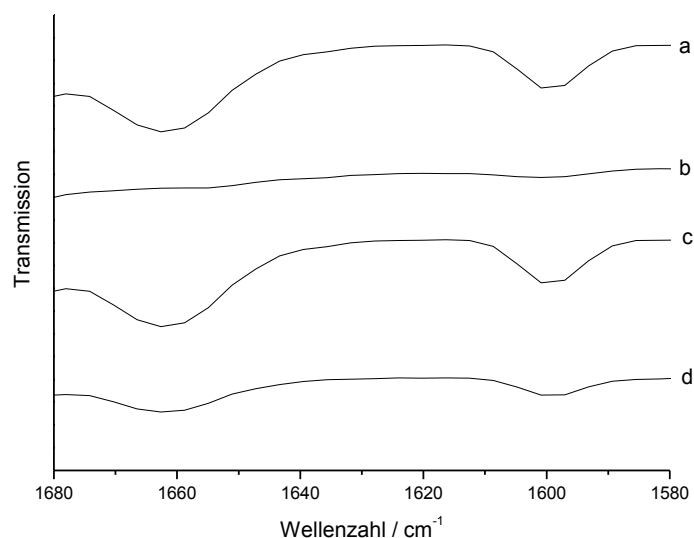
Anteil MABP /%	0	1	2	5	10
<b>E-Modul vor UV-Bestrahlung (SD) / MPa</b>	140 (31)	175 (42)	176 (41)	162 (44)	166 (42)
<b>E-Modul nach UV-Bestrahlung (SD) / MPa</b>	148 (20)	243 (51)	230 (26)	250 (50)	194 (32)
<b>Zunahme /%</b>	5	39	31	56	17

#### 6.3.2.4 Spinnen in Gegenwart einer UV-Quelle

Die feine Struktur der Nanofaservliese mit vielen Grenzflächen zwischen Luft und Polymer erzeugt eine starke Lichtstreuung. Eine Frage, die sich an dieser Stelle stellt, ist, ob UV-Strahlung in der Lage ist eine Fasermatte bestehend aus mehreren Faserschichten zu durchdringen. Kann sie das nicht, ist eine durchgängige Vernetzung der Fasern innerhalb des Vlieses nicht möglich.

Um diese Frage zu beantworten, wurde daher aus einer Dispersion welche 5% MABP enthielt, eine Fasermatte mit einem Flächengewicht von 11 mg/cm hergestellt. Diese wurde einseitig mit einer UV-Lichtquelle bestrahlt.

An der Reduktion des Signals der Carbonylgruppe des Benzophenons ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) war zu erkennen, dass die Vorderseite vernetzt wurde. Vergleich man dagegen das IR-Spektrum der unbestrahlten Vorderseite mit der beim Bestrahlen abgewandten Rückseite, fällt auf, dass das Carbonylsignal bei der Rückseite sogar ausgeprägter vorliegt (Abbildung 41). Dies hat seine Ursache wahrscheinlich darin, dass die Rückseite bis kurz vor Aufnahme des IR-Spektrums noch auf der beim Spinnen als Substrat verwendeten Aluminiumfolie auflag. So konnte hier im Gegensatz zu der nicht abgedeckten Vorderseite kein Umgebungslicht eine Vernetzung anregen.



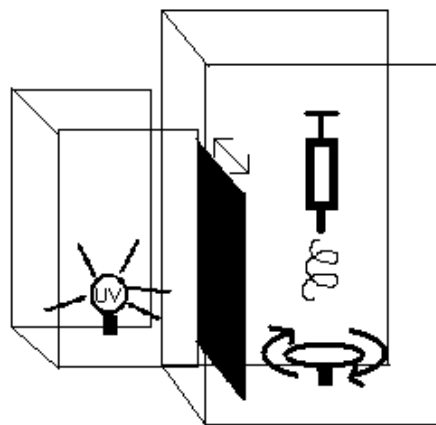
**Abbildung 41:** Auszüge aus IR-Spektren eines Vlieses mit 5% MABP (a) ohne UV-Behandlung (b) bestrahlte Seite des Vlieses (c) nicht bestrahlte Rückseite des Vlieses (d) Rückseite eines Vlieses, welches unter UV gesponnen wurde.

Es zeigt sich, dass ein Durchdringen der Fasermatte mit UV-Licht nicht möglich war und es daher nicht zu einer vollständigen Vernetzung der Fasern kommen konnte. Eine beidseitige Bestrahlung der Vliese kann nur bedingt Abhilfe schaffen. So kann



diese Methode nicht genutzt werden, wenn die Fasern auf einem für UV-Strahlen undurchdringlichen Substrat aufliegen. Eine weitere Problematik ist, dass auch wenn die beiden Außenflächen bestrahlt werden eine Vernetzung im Inneren der Faservliese nicht garantiert werden kann.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, könnte Elektrosponnen in Gegenwart einer UV-Quelle sein. Dies würde ermöglichen, dass während der Vliesherstellung jede gebildete Faserschicht der UV-Strahlung ausgesetzt wird. Ist die Vernetzungsreaktion schnell genug, kann sie stattfinden, bevor eine weitere Faserlage die darunterliegenden Fasern vor Bestrahlung abschirmt. Hierzu wurde die Elektrosponnanlage wie in Abbildung 42 skizziert umgestaltet.



**Abbildung 42:** Skizze der Umbauten an der Elektrosponnanlage um Elektrosponnen unter UV-Bestrahlung durchzuführen

Die UV-Tauchlampe, welche für die Fotovernetzung eingesetzt wird, muss wassergekühlt werden, daher erschien aus Sicherheitsgründen, ein Einbau der Lampe in den Spinnraum nicht ratsam. Weiterhin ist das intensive UV-Licht für Augen und Haut schädlich, Arbeiten im Spinnraum wie z. B. Lösung nachfüllen oder Kanüle auf Verstopfung kontrollieren wäre bei eingeschalteter Strahlenquelle nicht möglich. Nach Ausschalten der UV-Lampe muss mindestens eine halbe Stunde vor Neueinschaltung verstreichen. Ein Abschalten der Lampe für kleine Handgriffe ist daher nicht sinnvoll.

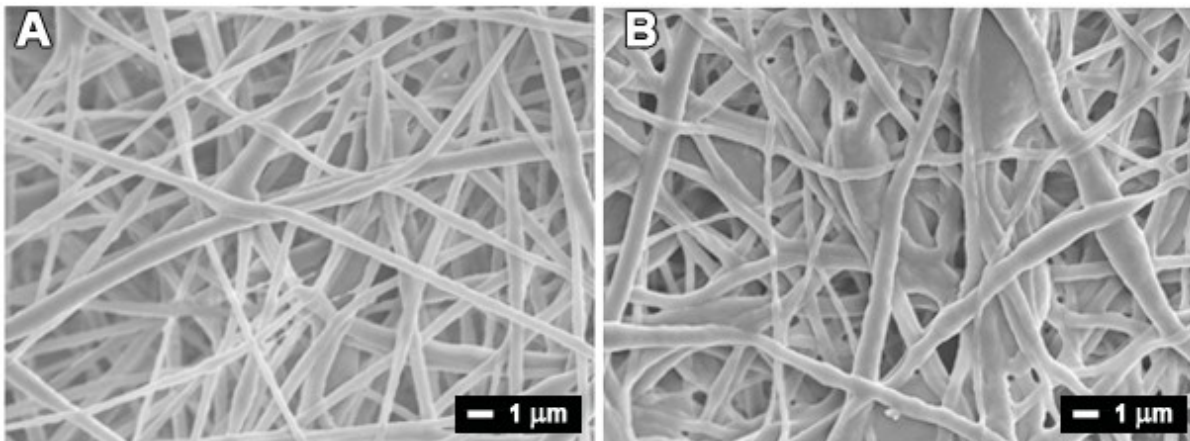
Daher wurde die Lampe in einem separaten Kasten untergebracht. Mit einer Trennscheibe kann der Spinnraum von der Strahlenquelle abgeschirmt werden. Die gesamte Anlage wurde mit Aluminiumfolie abgedunkelt. Gesponnen wurde auf einen Drehteller, um eine gleichmäßige Bestrahlung der gesamten besponnenen Fläche zu ermöglichen.

Versponnen wurde hier eine Probe bestehend aus einer 5 mol% MABP enthaltenden Dispersion und PVA als Matrixpolymer (Verhältnis 80/20, Feststoffgehalt 25 gew.%). Abbildung 41 zeigt das IR-Spektrum dieser Fasermatte, die unter UV-Licht versponnen wurde, im Vergleich mit einer nicht dem UV-ausgesetzten Probe.

Deutlich ist zu erkennen, dass eine Abnahme des Carbonylsignals gegenüber der unbehandelten Probe stattfand.

Dass es zu keiner vollständigen Vernetzung aller Carbonylgruppen kam, lag vermutlich am konstruktionsbedingten hohen Abstand und der ungünstigen Positionierung der UV-Quelle zur Fasermatte.

Die unter UV-versponnene Probe wurde bei 60 °C über eine Stunde mit Wasser behandelt, um das Matrixpolymer zu entfernen. SEM-Aufnahmen der Fasern zeigten, dass diese vor der Entfernung des Matrixpolymers und danach unverändert vorliegen (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** SEM Aufnahme der unter UV versponnen Fasern A) vor B) nach Herauslösen des Matrixpolymers

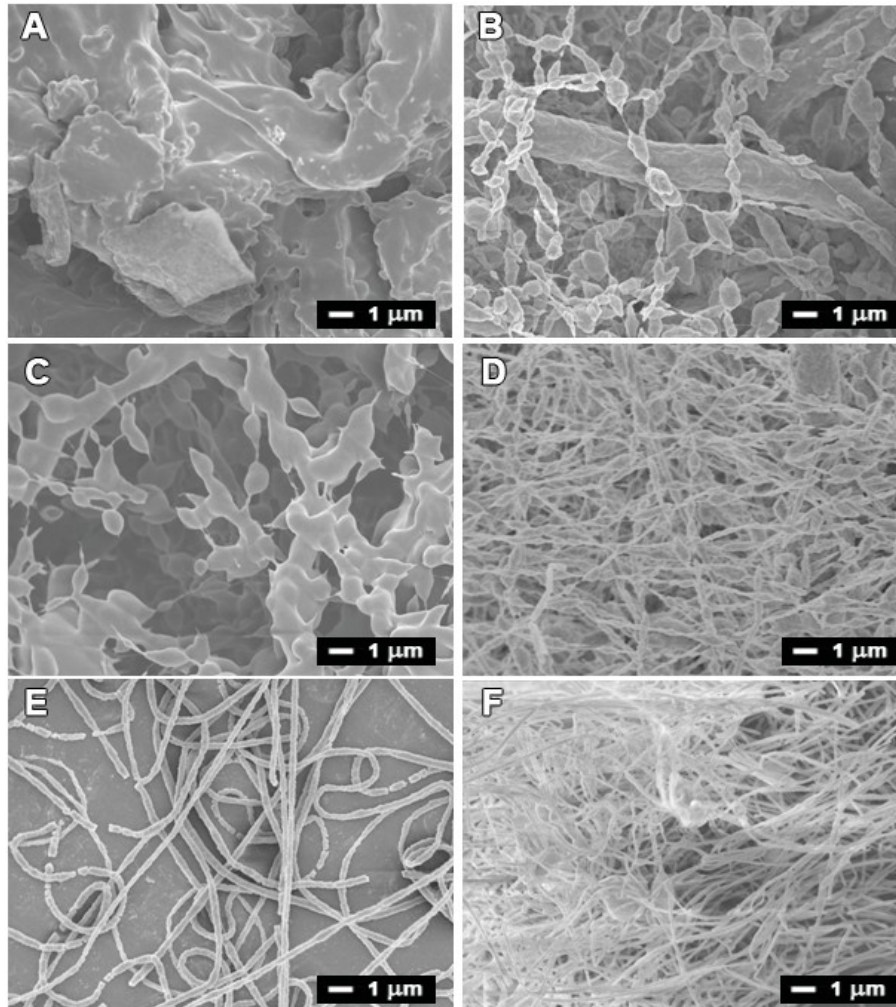
## **7 Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrospinprozess**

### **7.1 Faserstruktur**

#### **7.1.1 Hintergrund**

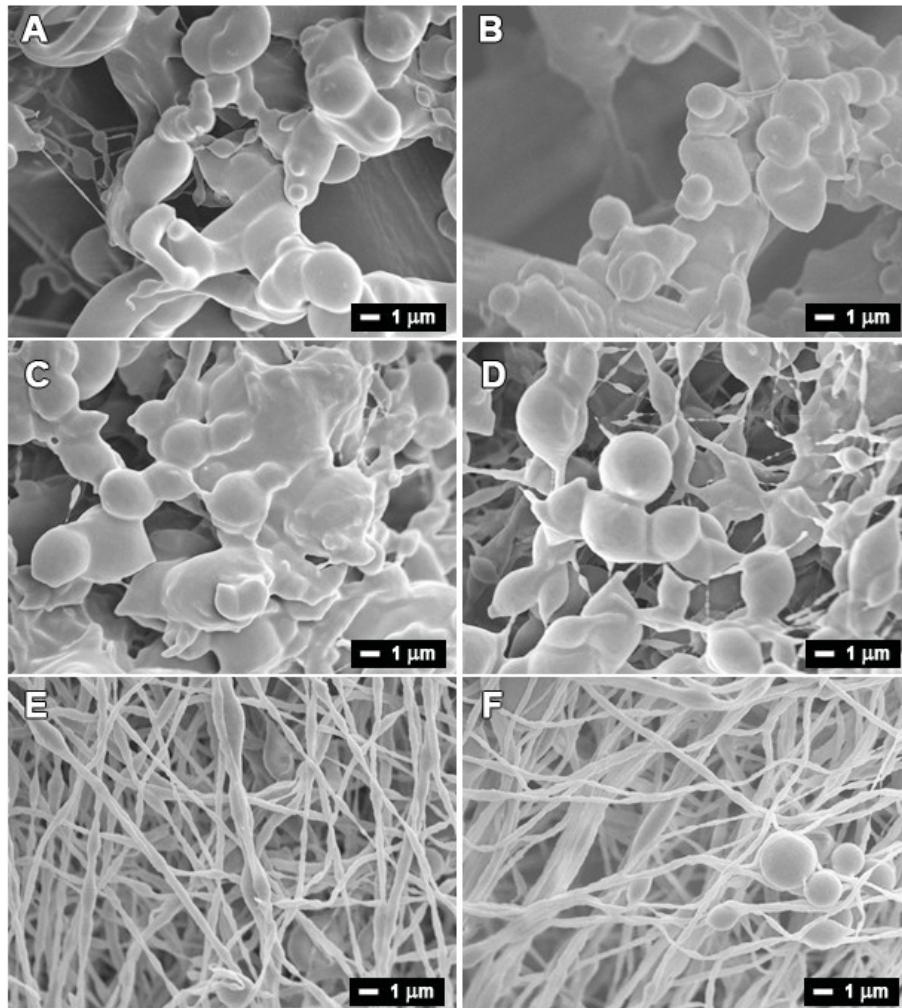
Eine Beobachtung, die wiederholt gemacht wurde, wenn der Dispersionselektrospinprozess mit einem niedrigen Gehalt an Matrixpolymer durchgeführt wurde, war, dass sich unterschiedliche Faserstrukturen abhängig von den Glaspunkten der Latexdispersionen bildeten.

Wurden z. B. mit AMA vernetzte Dispersionen mit einer Spanne des Glaspunktes von -36 bis 117 °C mit Poly(ethylenoxid) als Matrixpolymer bei einem Feststoffgehalt von 25 gew.% und einem PEO/Latexverhältnis von 3:97 versponnen zeigten sich, wie in Abbildung 44 dargestellt, dramatische Unterschiede in der Faserstruktur. So wurde bei niedrigstem Glaspunkt von -36 °C keinerlei Fasern gebildet sondern lediglich Strukturen miteinander verfilmter Tröpfchen. Mit steigendem Glaspunkt jedoch geht die Struktur von stark beadlastigen Fasern zu zunehmend glatten Strukturen über.



**Abbildung 44:** SEM-Aufnahmen von Fasern hergestellt aus PEO und Dispersionen mit Glaspunkten von A) -35 °C B) -21 °C C) 8 °C D) 26 °C E) 62 °C F) 115,5 °C mit einem Feststoffgehalt von 25 gew.% und einem PEO zu Latexpolymerverhältnis von 3:97

Ähnliche Beobachtungen wurden auch für andere wasserlösliche Polymere und Tenside gemacht. Wie in Abschnitt 8.1.3 bei der Mischung der antibakteriellen Latizes mit einem Glaspunkt von 35 °C mit einer fotovernetzbaren Latex mit einem Glaspunkt von -48 °C bei einem PVA-Gehalt von 2,5 gew.% der Elektrospinformulierung. Trotz der Unterschiede in Tensid und Matrixpolymer ergaben sich für diese Fasern ähnliche Beobachtungen wie bei den AMA-vernetzten Partikeln, die mit PEO versponnen worden waren. Bei einem hohen Anteil des Polymers mit niedrigem Glaspunkt wurden keine Fasern, sondern unstrukturierte Gebilde auf ineinander verlaufenden Tröpfchen gebildet. Stieg der Gehalt an dem Polymer mit höherem Glaspunkt, wurden schließlich zunächst stark beadlastige Fasern gebildet, die mit steigendem Glaspunkt in gleichförmige nahezu beadfreie Strukturen übergingen (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** SEM-Aufnahmen elektrogesponnener Fasern mit 10 gew% PVA und verschiedenem Anteil antibakterieller Dispersion hergestellt aus A) EG130110\_1f (0% Dispersion mit  $T_g = 35^\circ\text{C}$ , 100% Dispersion mit  $T_g = -48^\circ\text{C}$ ) B) EG130110\_1e (20% Dispersion mit  $T_g = 35^\circ\text{C}$ , 80% Dispersion mit  $T_g = -48^\circ\text{C}$ ) C) EG130110\_1d (40% Dispersion mit  $T_g = 35^\circ\text{C}$ , 60% Dispersion mit  $T_g = -48^\circ\text{C}$ ) D) EG130110\_1c (60% Dispersion mit  $T_g = 35^\circ\text{C}$ , 40% Dispersion mit  $T_g = -48^\circ\text{C}$ ) E) EG130110\_1b (80% Dispersion mit  $T_g = 35^\circ\text{C}$ , 20% Dispersion mit  $T_g = -48^\circ\text{C}$ ) F) EG130110\_1a (100% Dispersion mit  $T_g = 35^\circ\text{C}$ , 0% Dispersion mit  $T_g = -48^\circ\text{C}$ )

Um diesen Effekt besser verstehen zu können, soll das Phänomen systematisch untersucht werden.

## 7.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Faserstruktur systematisch zu überprüfen, wurden zunächst Latexdispersionen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen von  $-48^\circ\text{C}$  bis  $117^\circ\text{C}$  durch Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat mit Butylacrylat hergestellt. Der Feststoffgehalt wurde auf ca. 50 gew.% eingestellt. Eine Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Dispersionen ist in Tabelle 10 dargestellt.

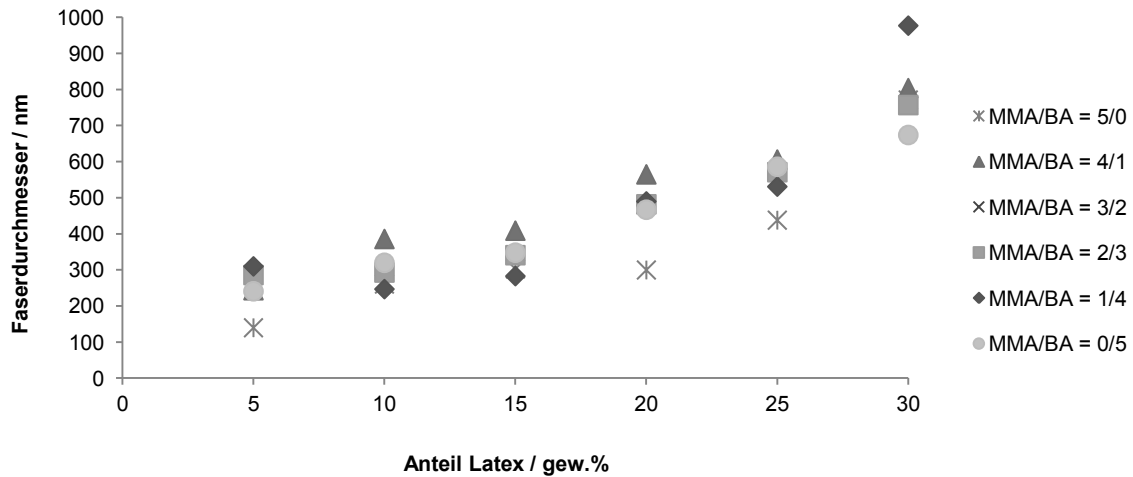
**Tabelle 10:** Übersicht über die eingesetzten Dispersionen mit unterschiedlichen Glaspunkten

Name	Feststoffgehalt /gew.%	Verhältnis MMA/BA	Glasübergang / °C
EG120310_2	51,6	5/0	117
EG220310_3	50,2	4/1	64
EG120310_1	48,8	3/2	58
EG220310_2	52,1	2/3	30
EG220310_1	48,1	1/4	-39
EG160310_1	50,3	0/5	-48

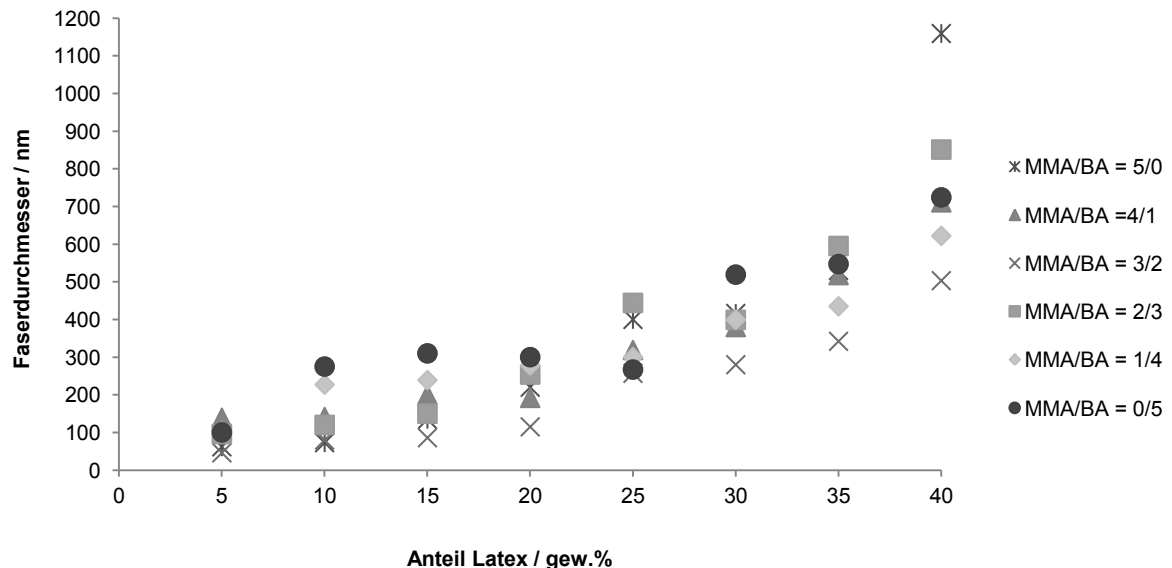
Aus den Dispersionen, Wasser und einer 25 gew.% PVA-Lösung wurden die Spinnlösungen hergestellt. Der Latexgehalt wurde dabei in 5% Schritten zwischen 40 und 5 gew.% variiert, der PVA-Gehalt auf 5 gew.% (jeweils Proben a-h) bzw. 2,5 gew.% (jeweils Proben i-p) eingestellt. Zur Herstellung der Lösungen wurden zunächst die PVA-Lösung zusammen mit der zur Verdünnung berechneten Menge Wasser über Nacht bei 60 °C zu einer homogenen Lösung gebracht und dann die berechnete Menge Latexdispersionen untergerührt. Die Mischungen wurden bei einem Abstand von 20 cm mit einer Spannung von 40 kV versponnen.

Die sehr hochkonzentrierten Proben mit 40 und 35 gew.% Latex von allen Dispersionen mit 5 gew.% PVA spannen nur ungleichmäßig, da die Kanüle zu schnell verstopfte. Es konnten daher nur vereinzelt Fasern gewonnen werden. Da es bei diesen Proben nicht genug Fasern gab, um genug Werte für eine statistisch relevante Auswertung zu nehmen, konnten keine Aussagen über die Faserdurchmesser in diesen Fällen gemacht werden. Die Proben mit einem PVA-Anteil von 2,5 gew.% hingegen bildeten auch bei diesen hohen Latexanteilen reproduzierbar Fasern.

Bei allen Proben stieg mit steigendem Latexanteil der Faserdurchmesser. Dabei waren die Proben hergestellt mit 5 gew.% PVA mit einer Spanne des mittleren Faserdurchmessers von 100-900 nm insgesamt dickere Fasern als die Proben mit 2,5 gew.% PVA, die bei der selben Konzentrationsspanne an Latexpolymer zwischen 50-500 nm lagen. Insgesamt jedoch konnte kein Trend der Faserdurchmesser abhängig von der Glasübergangstemperatur beobachtet werden (Abbildung 46 und Abbildung 47).



**Abbildung 46:** Auftragung des Durchmessers von Fasern versponnen mit 5 gew.% PVA und variierendem Latexanteil gegen den Latexanteil in der Spinnlösung

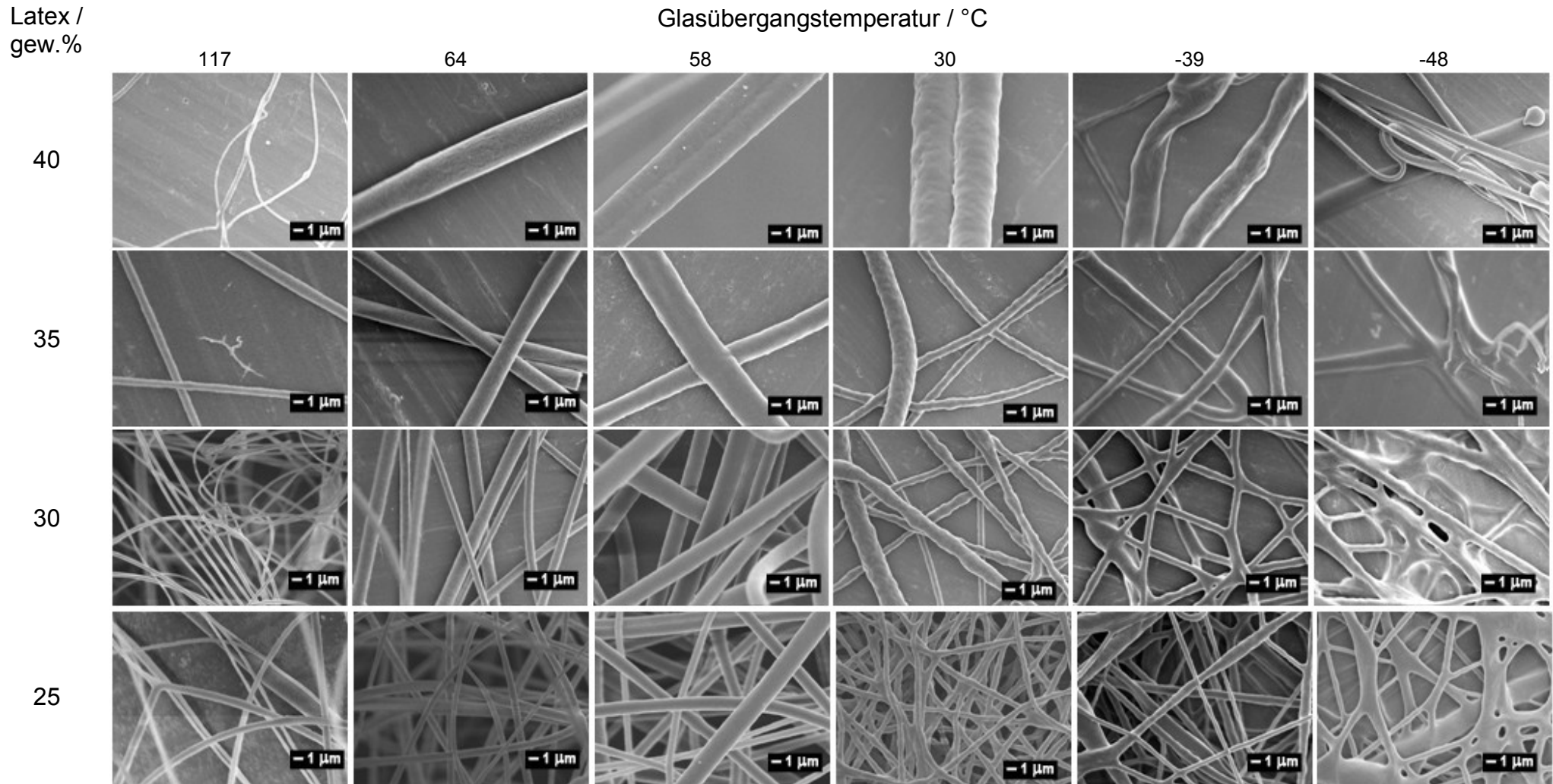


**Abbildung 47:** Auftragung des Durchmessers von Fasern versponnen mit 2,5 gew.% PVA und variierendem Latexanteil gegen den Latexanteil der Spinnlösung

Bei einem PVA-Anteil von 5 gew.% ergab sich über die gesamte Spanne an untersuchtem Latexpolymergehalt die Bildung von beadfreien gleichmäßig geformten Fasern. Sank die Glasübergangstemperatur unter die Raumtemperatur, zeigten die Fasern eine Tendenz zu verlaufen und miteinander an den Kontaktstellen zu verschmelzen. Lag der Glaspunkt der Fasern oberhalb der Raumtemperatur zeigte sich kein prinzipieller Unterschied der Faserstruktur der einzelnen Proben mit demselben Latexpolymeranteil (Abbildung 48 und Abbildung 49).



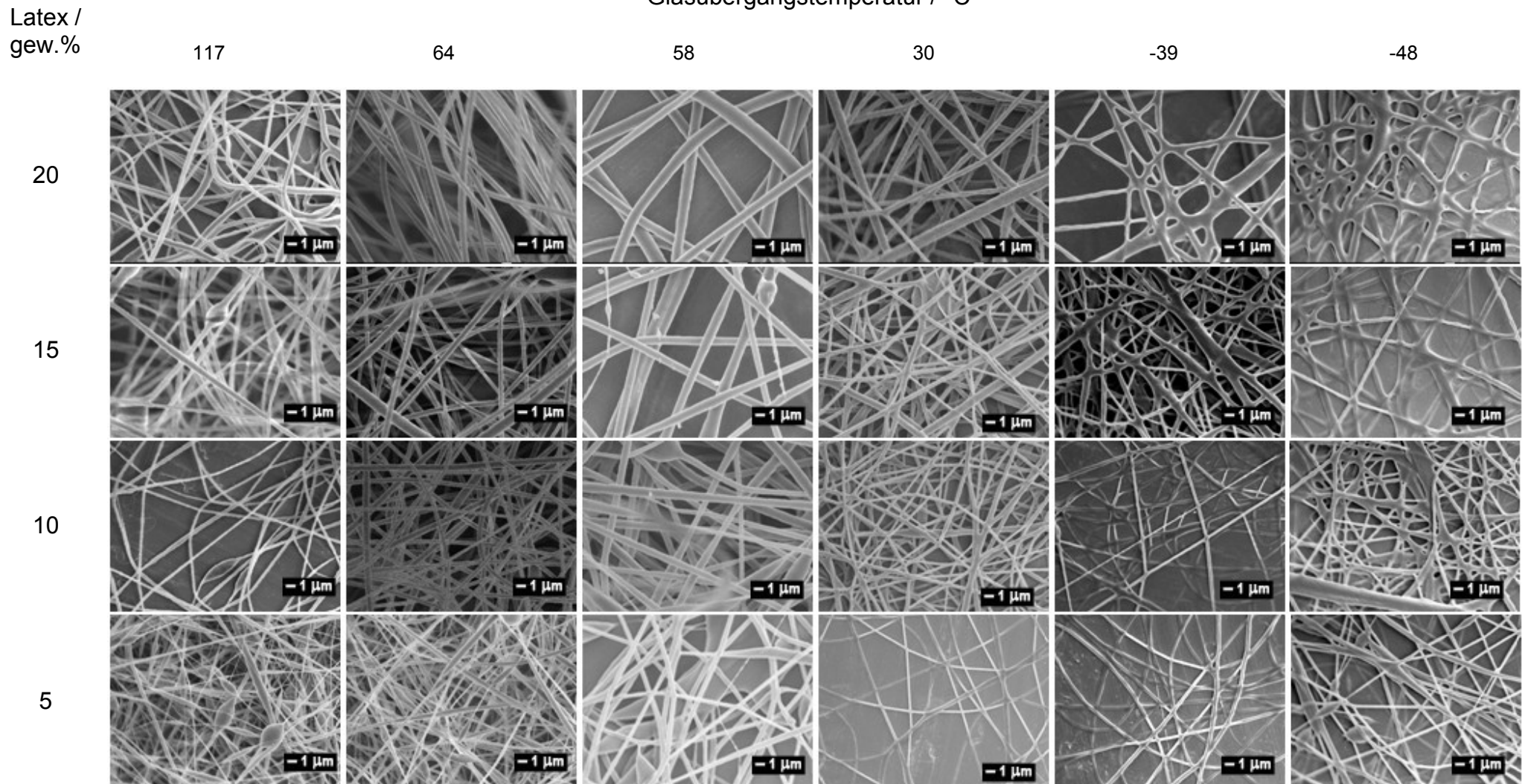
## Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrospinnprozess



**Abbildung 48:** Übersicht der elektrogesponnenen Fasern hergestellt aus Dispersionen unterschiedlichen Glaspunktes mit einem Latexpolymergehalt von 25-40 gew.% der Spinnlösungen mit 5 gew.% PVA



# Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrospinnprozess



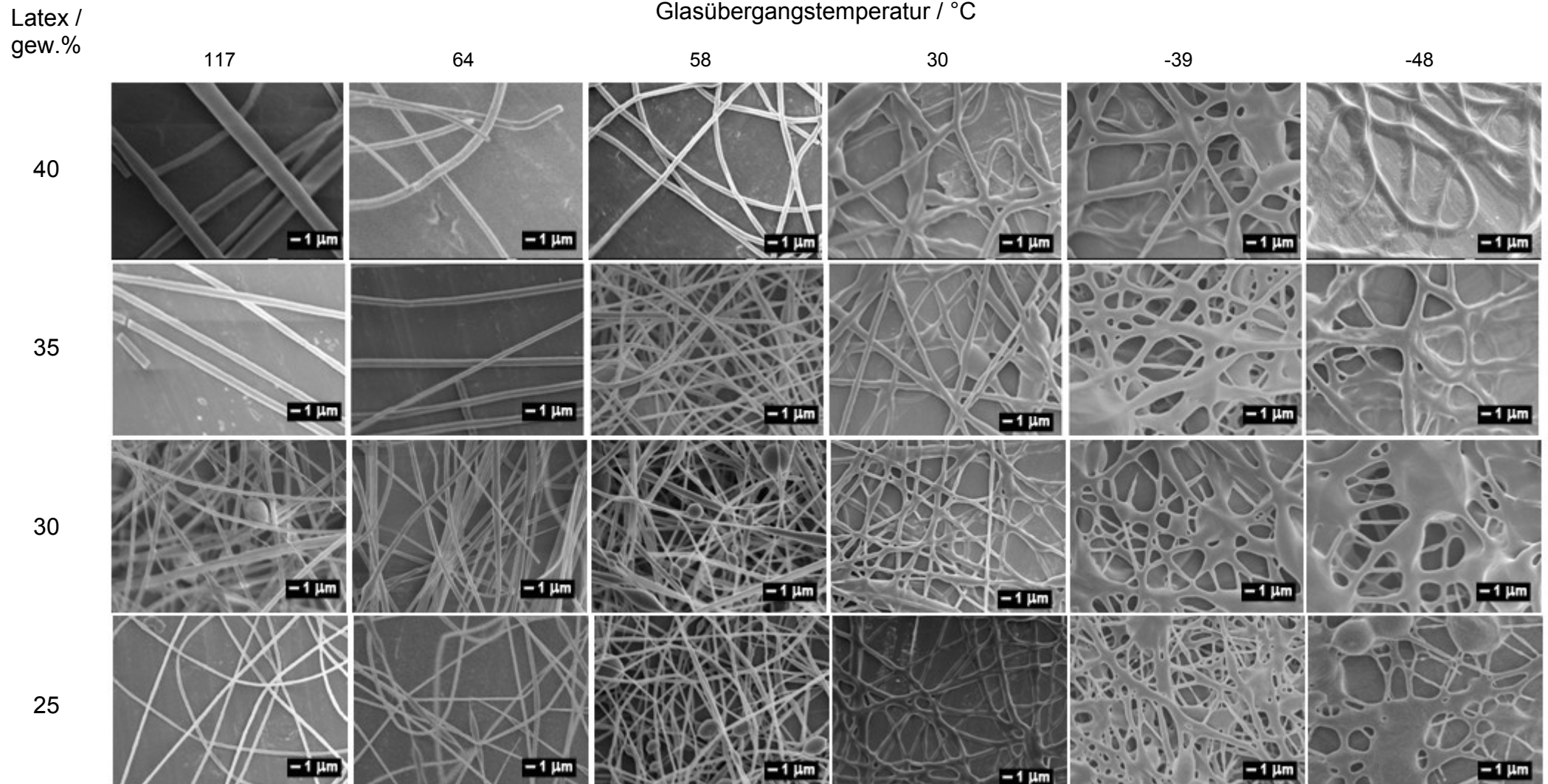
**Abbildung 49:** Übersicht der elektrogesponnenen Fasern hergestellt aus Dispersionen unterschiedlichen Glaspunktes mit einem Latexpolymergehalt von 20-5 gew% der Spinnlösungen mit 5 gew.% PVA

Betrachtet man die in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellten SEM-Aufnahmen der Fasern, die mit 2,5 gew.% PVA als Matrixpolymer versponnen wurden, zeigt sich in der Struktur der Fasern eine deutliche Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur der Latexpolymere.

Je höher die Glasübergangstemperatur, desto gleichmäßiger die Fasern. So treten bei der Probe mit einer Glasübergangstemperatur von  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$  schon bei einem Latexanteil von 30 gew.% Beads auf. Diese weisen eine runde Form auf und zeigen einen Durchmesser deutlich größer als der Durchmesser der sie umgebenden Fasern.

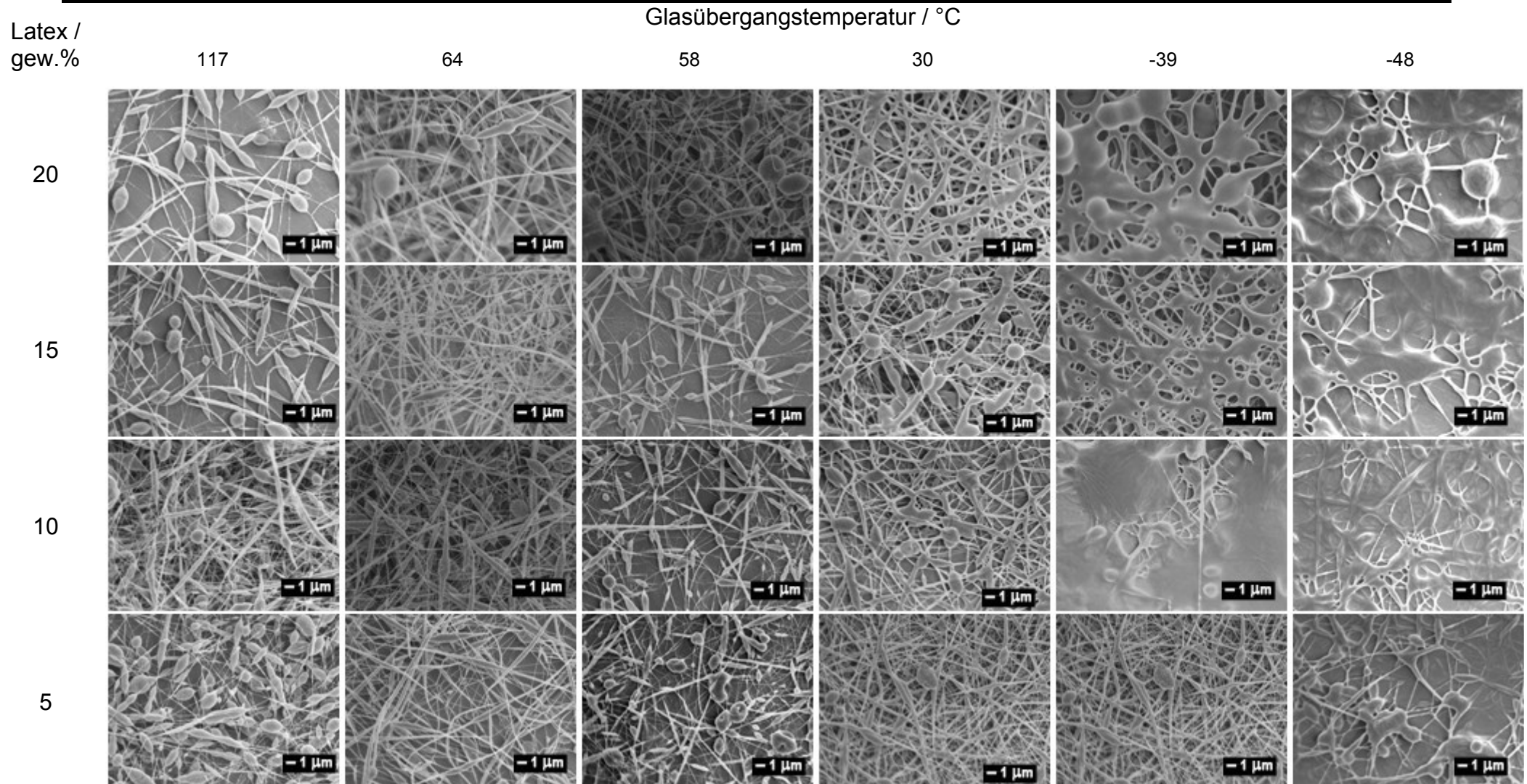
Ab einem Latexanteil von 20 gew.% weisen alle Proben Beads auf. Diese nehmen mit sinkendem Latexanteil in ihrer Zahl zu. Die Proben mit Glasübergangstemperaturen von  $-39$  und  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigten auch hier eine andere Struktur als die Fasern hergestellt aus Dispersionen mit höheren Glaspunkten, statt spindelförmiger Beads zeigten sie große sphärische Strukturen, die teilweise ineinander verliefen. Das Ineinanderlaufen der Partikel war auf die niedrige Glasübergangstemperatur zurückzuführen. Interessant war jedoch das bei diesen Proben die Struktur der Fasern im Gegensatz zu der Struktur der Beads nicht zu Verfilmung neigte. Besonders gut ist dies zum Beispiel bei der Probe mit einem Glaspunkt von  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einem Latexgehalt von 15 gew.% zu erkennen. Im Vergleich dazu neigten die beadfreien Fasern aus demselben Polymer hergestellt mit höherem Latexgehalt (z. B. 40 gew.% Latex  $T_g$   $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) über ihre ganze Struktur hinweg gleichmäßig zu verlaufen.

Dies und die Tatsache, dass bei niedrigem Latexanteil die Fasern zwischen den Beads Durchmesser aufweisen, die z.T. geringer als der Partikeldurchmesser sind, könnte ein Hinweis auf eine Aufkonzentration der Latex in den Beads sein. Ein Phänomen, welches von *Jin et al.* für Dispersionselektrospinnen von  $\text{SiO}_2$ -Dispersionen mit PVA als Matrixpolymer beschrieben worden war<sup>59</sup>.



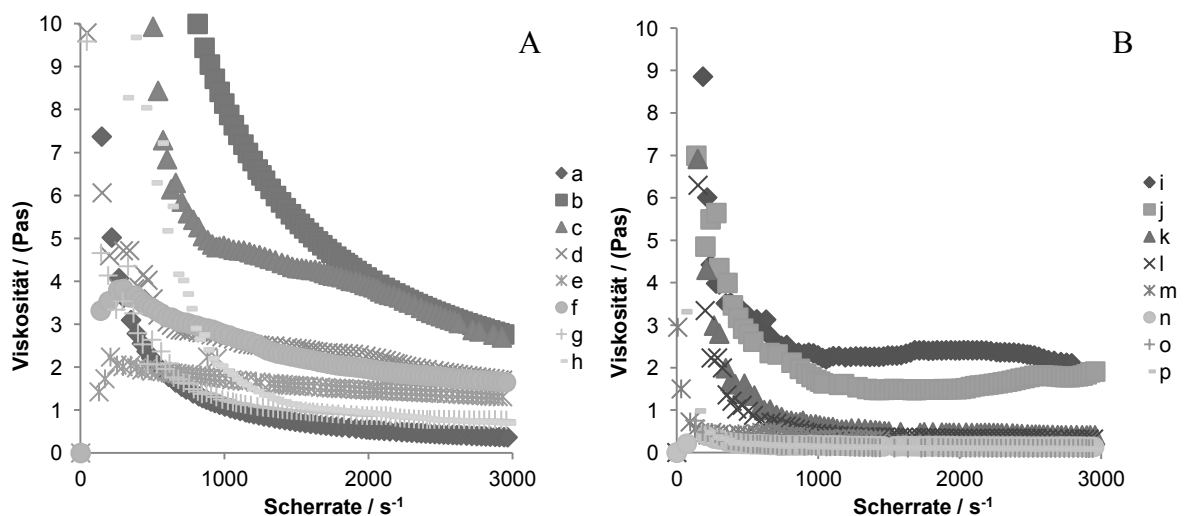
**Abbildung 50:** Übersicht der elektrogesponnenen Fasern hergestellt aus Dispersionen unterschiedlichen Glaspunktes mit einem Latexpolymergehalt von 25-40 gew% der Spinnlösungen mit 2,5 gew.% PVA

# Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrospinnprozess



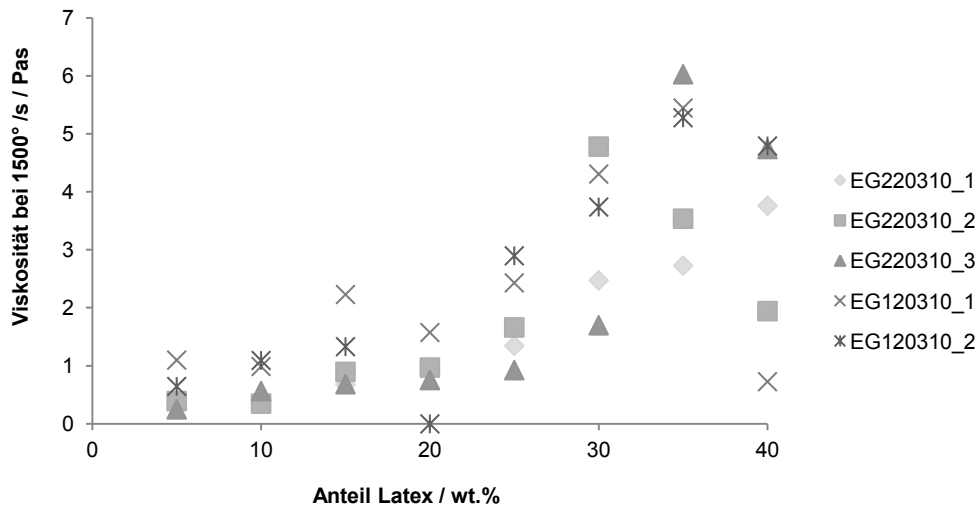
**Abbildung 51:** Übersicht der elektrogesponnenen Fasern hergestellt aus Dispersionen unterschiedlichen Glaspunktes mit einem Latexpolymergehalt von 5-20 gew.% der Spinnlösungen mit 2,5 gew.% PVA

Da die Viskosität der Elektrospinnlösungen einen großen Einfluss auf die Bildung von Beads hat, wurden die Viskositäten der Lösungen miteinander verglichen. Dazu wurde die Viskosität mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter bestimmt. Dabei trat insbesondere bei den Proben mit höherem Latexanteil das Problem auf, dass bei der Einwirkung von Scherkräften ein Ausflocken der Latex stattfand. Dies zeigt sich durch das Auftreten von Stufen oder Buckeln in den Messkurven. Die Werte der Proben mit 40 bzw. 35 gew.% Latexanteil waren bei allen Proben dadurch verfälscht. Exemplarisch sind die Messkurven von Probe EG220310\_1 mit einem Glaspunkt von 58 °C in Abbildung 52 dargestellt.

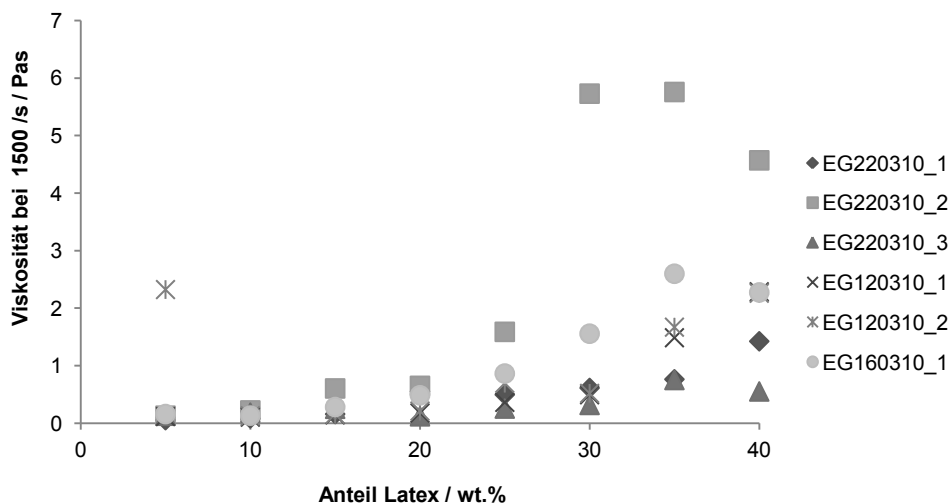


**Abbildung 52:** Kegel-Platte-Viskosimetrie-Kurven von den aus EG220310\_1 hergestellten Elektrospinformulierungen A) 5 gew.% PVA B) 2,5 gew.% PVA

Um die einzelnen Messkurven besser vergleichen zu können, wurden jeweils die Werte bei einer Scherrate von  $1500 \text{ s}^{-1}$  miteinander verglichen (Abbildung 53 und Abbildung 54). Mit steigendem Latexanteil stieg die Viskosität der Elektrospinnlösungen an und wie zu erwarten zeigen die Spinnlösungen mit einem PVA-Anteil von 5 gew.% bei gleichem Latexanteil eine höhere Viskosität als die Lösungen mit einem PVA-Gehalt von 2,5 gew.%. Ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Glasübergangstemperatur konnte nicht festgestellt werden.



**Abbildung 53:** Auftragung der Viskosität der aus Dispersionen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen hergestellten Elektrospinnlösungen mit unterschiedlichen Latexanteil und einem PVA – Anteil von 5 gew.% gegen den Latexanteil



**Abbildung 54:** Auftragung der Viskosität der aus Dispersionen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen hergestellten Elektrospinnlösungen mit unterschiedlichem Latexanteil und einem PVA – Anteil von 2,5 gew.% gegen den Latexanteil

Die durchgeführte systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Faserstruktur von der Glasübergangstemperatur bestätigten, dass ein Zusammenhang zwischen Faserstruktur und Glaspunkt der Latexpolymere besteht. Dieser trat nur auf, wenn geringe Mengen des wasserlöslichen Polymers eingesetzt wurden. Man kann also davon ausgehen, dass der Einfluss des gelösten Polymers auf die Faserstruktur größer ist, als der Einfluss der Glasübergangstemperatur der Latexpartikel.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung der Beadstrukturen könnten Rayleigh-Instabilitäten der Fasern sein.

Damit ist das Phänomen beschrieben, dass ein zylindrischer Flüssigkeitsstrahl in Tropfen zerfällt. Die Triebkraft dieses Prozesses ist die Minimierung der Oberflächenenergie.<sup>78</sup> Die Bildung dieser Tropfen erfolgt durch sich selbst verstärkende Störungen.<sup>79</sup> Die Durchmesser dieser Tropfen hängen von unter anderem von der Viskosität des Strahles ab.<sup>80</sup> Nicht nur Flüssigkeitsfäden, sondern auch feste Körper z. B. aus Polymer können Rayleigh-Instabilitäten unterworfen sein.<sup>81</sup>

Daniel Placke beschäftigte sich intensiv mit dem Verhalten von elektrogesponnenen Fasern bei Erhitzung oberhalb des Erweichungspunktes. Dabei wurde beobachtet, dass bei Erreichen des Erweichungspunktes zunächst gleichmäßig geformte Fasern beginnen Durchmesserschwankungen auszubilden, um bei weiterer Erhitzung zu kugelförmigen Tropfen zu verlaufen.<sup>82</sup>

Üblicherweise werden bei Elektrospinprozessen Polymere mit Erweichungspunkten oberhalb der Raumtemperatur eingesetzt. Diese liegen zu Beginn in Lösung vor und weisen daher zunächst eine hohe Polymerkettenbeweglichkeit auf. Abhängig von den Eigenschaften der Polymerlösung und Prozessbedingungen kann sich der aus den Lösungen bildende Flüssigkeitsstrahl strecken und verformen. Während des Elektrosinnens jedoch verdampft das Lösungsmittel und die Fasern erstarren und fixieren so die Form der Fasern.

Werden beim Dispersionselektrosinnen Latexpolymere mit Glaspunkten deutlich unterhalb der Raumtemperatur eingesetzt, kommt es bei diesem niemals zu einem vollständigen Erstarren der Fasern im Elektrosinnprozess. Dies könnte die Ursache für deutlich stärker ausgeprägte Rayleigh-Instabilitäten der Fasern sein.



## 7.2 Verarbeitung von Dispersion mit einer Walzenspinnanlage

Die Nanospider LAB 500 Elektrospinnanlage von Elmarco bietet die Möglichkeit, ohne den Einsatz von Düsen oder Kanülen einen Elektrospinprozess durchzuführen. Hierzu wird eine Walze die als Elektrode dient durch ein mit der Spinnlösung gefülltes Bad gedreht. Dabei bilden sich auf der Oberfläche der Walze die Jets aus. Dieses Verfahren ist insbesondere für die Herstellung großflächiger Vliese interessant, da es zu der Ausbildung mehrere Jets nebeneinander kommt. Zudem weist die Elektrodenform einige technische Vorteile aus, es gibt keine Düsen, die verstopfen könnten, zudem ist die Handhabung und Reinigung dieser Elektroden problemlos.

Neben der Elektrode, die aus einer kompakten Walze besteht, wurde auch eine Elektrode eingesetzt, bei der die Spinnlösung von einem feinen Draht aus versponnen wird, der senkrecht zur Drehrichtung auf der Elektrode aufgespannt wurde (Abbildung 55).



**Abbildung 55:** Zum Elektrospinnen mit der Nanospider LAB 500 Elektrospinnanlage von Elmarco eingesetzte Elektroden.

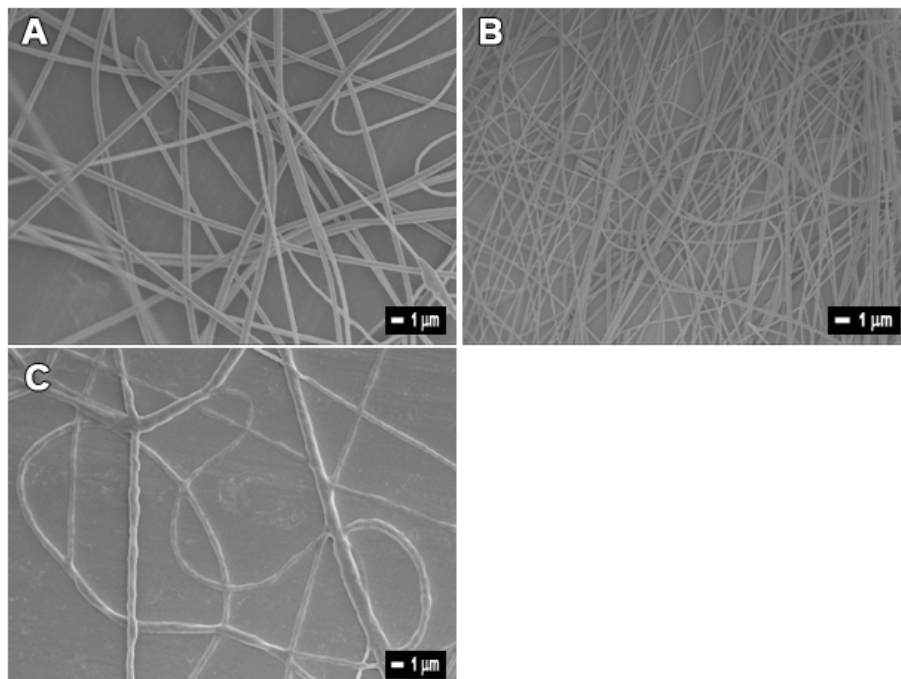


Es wurde drei verschiedenen Dispersionen an der Anlage verarbeitet.

Eine mit AMA vernetzte Dispersion mit einem Glaspunkt von 36 °C, eine MABP enthaltende fotovernetzbare Latex mit einem Glaspunkt von 39 °C, sowie eine MABP enthaltende Latex mit einem Glaspunkt von -48 °C.

Alle Dispersionen enthielten einen PVA-Anteil von 5 gew.% und einen Latexanteil von 20 gew.%. Die Dispersionen wurden bei einem Abstand von 20 cm und einer Spannung von 60 kV gesponnen. Dabei kam es bei SoLa2009\_1 und SoLa2010\_1 bei Benutzung beider Formen der Elektrode zu einem bereitwilligen und zahlreichen Ausbilden von Polymerlösungsjets. Es wurde gleichmäßige Vliese regelmäßig geformter runder Nanofasern hergestellt.

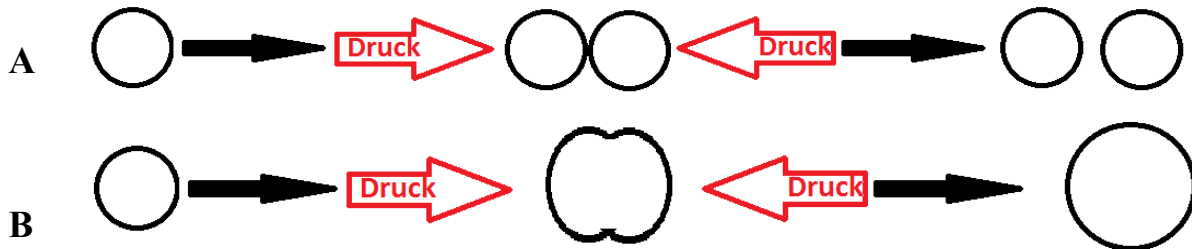
Ein deutlich anderes Bild ergab sich für das Verspinnen der SoLa2010\_2: Bei dieser kam es bei Benutzung der kompakten Walze direkt nach Start der Rotation, bei Benutzung der Drahtelektrode nach einigen Sekunden, zu einem Vergelen der Dispersion. Es konnten bei Benutzung der Drahtwalze einige einzelne Fasern gewonnen werden.



**Abbildung 56:** Elektrogesponnene Fasern hergestellt aus A) SoLa 2009.1 B) SoLa 2010.1 C) SoLa 2010.2 an der Nanospider LAB 500 Elektrospinanlage von Elmarco unter Nutzung der Drahtelektrode

Es scheint als würden die Scherkräfte, die durch die rotierende Walze entstehen, zu einer Konsistenzveränderung der Dispersion führen, wenn diese einen niedrigen Glaspunkt unterhalb der Raumtemperatur aufweist. Weist die Dispersion jedoch einen höheren Glaspunkt auf scheinen die Scherkräfte keinen Einfluss auf die Konsistenz der Fasern zu haben.

Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass wenn die Partikel wie in Abbildung 57 dargestellt durch Scherkräfte zusammengedrückt werden, feste Partikel unverändert wieder auseinanderdiffundieren können. Weiche Partikel dagegen können deformiert werden und miteinander zu größeren Gebilden verschmelzen. Dadurch verändert sich die Konsistenz der Dispersionen.



**Abbildung 57:** Verhalten von A) harten und B) weichen Partikeln unter der Einwirkung von Scherkräften

## **8 Verarbeitung ionischer Dispersionen durch Dispersionselektrospinnen**

### **8.1 Antibakterielle Fasern durch „Green Electrospinning“**

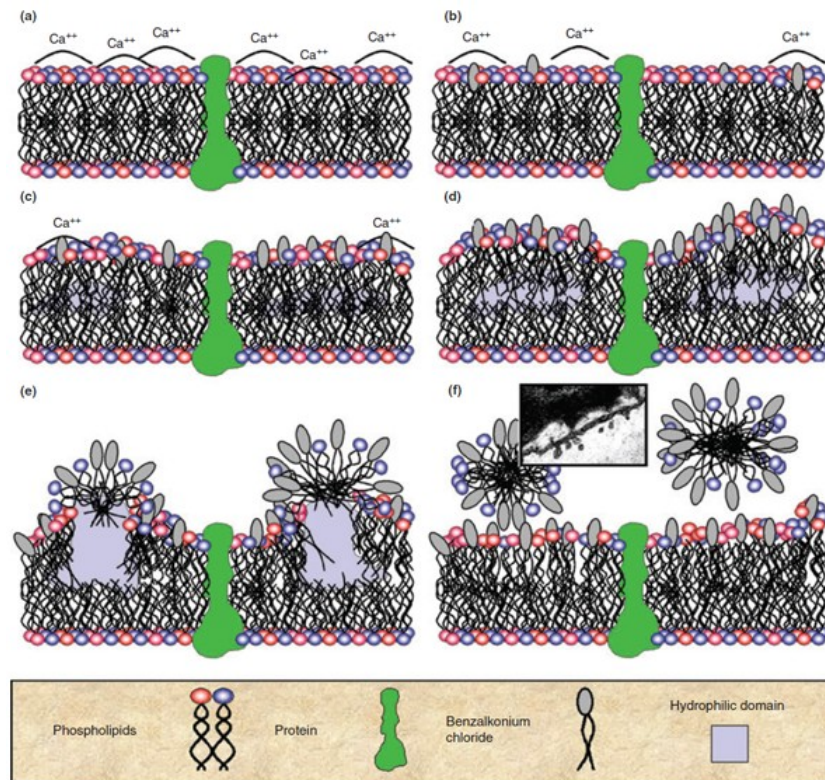
#### **8.1.1 Motivation und Konzept**

Es ist eine wichtige Herausforderung in der Hygiene und medizinischen Anwendungen das Wachstum von Mikroorganismen und Bakterien auf Oberflächen und Textilien zu verhindern. So können in der Krankenpflege durch Textilien wie Kleidung, Teppiche oder Reinigungsutensilien Keime übertragen werden<sup>83</sup>. Dies resultiert in erheblichen Gesundheitsrisiken für die Patienten. So erkrankten 2007 in den USA 1,7 Millionen Patienten an therapieassoziierten Infektionen von denen geschätzt 99000 tödlich verliefen.<sup>84</sup> Daher stieg in den letzten Jahrzehnten das Interesse an antibakteriell ausgestatteten Textilien. Die bekanntesten Systeme sind die, die Silber oder Silberverbindungen nutzen. Der Effekt dieser Materialien beruht auf einem Freisetzungsmechanismus, was einerseits zu einer Verarmung der aktiven Komponente führt, andererseits auch das Risiko einer unkontrollierten Freisetzung des Bakterizides in die Umwelt bedeutet.<sup>85,86</sup>

Interessanter sind Systeme, die auf einem Kontaktmechanismus mit einer chemisch modifizierten Oberfläche beruhen. Hier wird eine unkontrollierte Freisetzung des bakterioziden Materials verhindert und der Effekt auf den gewünschten Bereich beschränkt.

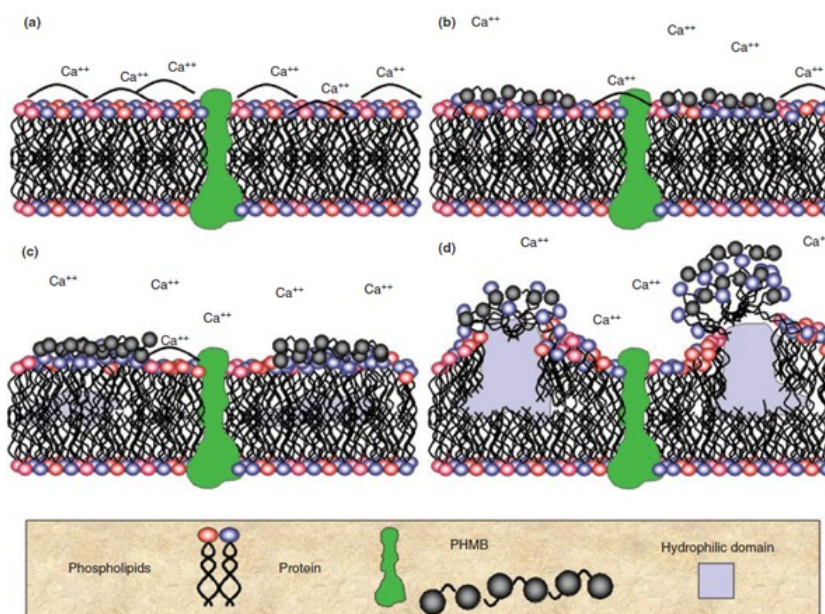
Häufig werden für die Funktionalisierung von Oberflächen quartäre Ammoniumfunktionen eingesetzt.<sup>87,88</sup> Die Zellmembranen der Bakterien bestehend aus Phosphorlipiden tragen eine negative Ladung, die von Gegenionen wie  $\text{Ca}^{+2}$  oder  $\text{Mg}^{+2}$  stabilisiert werden. Quartäre Ammoniumfunktionen können diese Gegenionen verdrängen und sich elektrostatisch an die Zellmembran anbinden.<sup>89</sup>

Trägt eine monomere quartäre Ammoniumverbindung einen hydrophoben Rest zwischen 4-18 Kohlenstoff-Atomen, kann dieser nun in die Zellmembran eindringen und die Struktur der Phosphorlipiddoppelmembran zerstören (Abbildung 58)<sup>90,91</sup>



**Abbildung 58:** Skizze des bakterioziden Wirkmechanismus monomerer quartäre Ammoniumverbindungen<sup>89</sup>

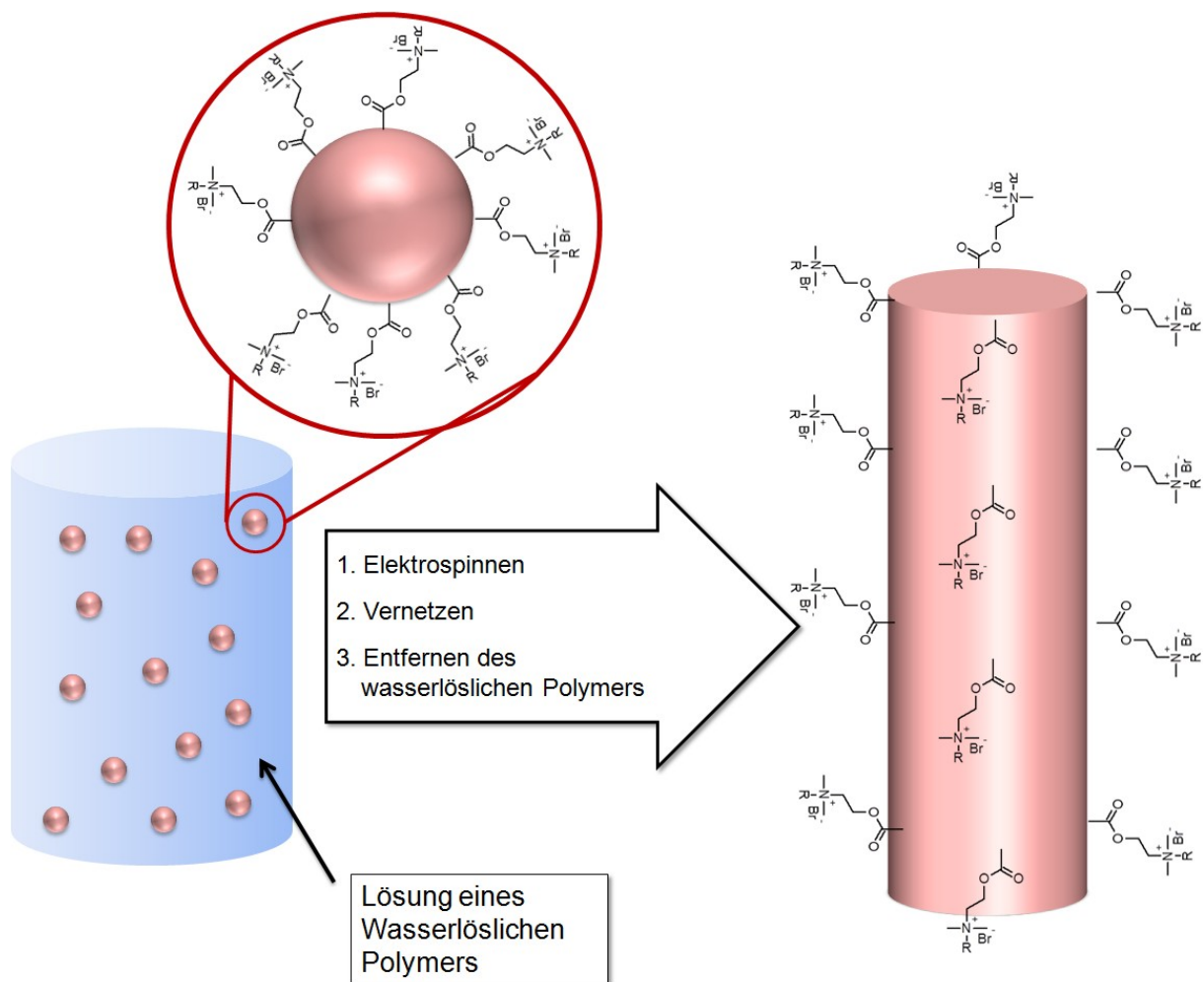
Polymere quartäre Ammoniumverbindungen zeigen einen anderen Wirkmechanismus. Hier verdrängen mehrere miteinander verbundene Kationen des Polymers Kationen der Zellmembran und verbrücken die Phospholipide, an die sie assoziieren, miteinander. Hierbei kommt es zu strukturellen Veränderungen der Zellmembranen und letztendlich zu einem Absterben der Zelle (Abbildung 59).<sup>89</sup>



**Abbildung 59:** Skizze des bakterioziden Wirkmechanismus polymerer quartäre Ammoniumverbindungen<sup>89</sup>

Sowohl Silberverbindungen als auch quartäre Ammoniumverbindungen wurden schon erfolgreich eingesetzt, um elektroverspinnene Nanofasern antibakteriell auszustatten.<sup>92-94</sup>

Werden Dispersionen mit kovalent gebundenen antibakteriellen Funktionen mittels „Green Electrospinning“ verarbeitet, kann davon ausgegangen werden, dass die so entstandenen Fasern ebenfalls eine antibakterielle Oberfläche aufweisen. Quarternisierte 2-Dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) können genutzt werden, um antibakterielle Oberflächen herzustellen.<sup>95-99</sup> Zudem zeigen sie, bei Wahl eines ausreichend langen Alkylbromids, tensidische Eigenschaften und formen in Wasser Mizellen.<sup>100</sup> Dadurch können sie in Emulsionspolymerisation als Tensid und Comonomer eingesetzt werden, um Partikel mit kovalent gebundenen antibakteriellen Funktionen herzustellen (Abbildung 60).

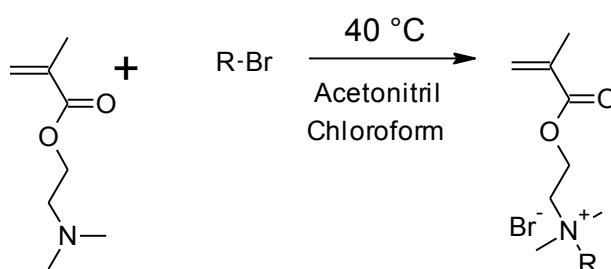


**Abbildung 60:** Prinzip zur Herstellung antibakterieller Nanofasern durch Elektrospinnen von antibakteriellen Latexdispersionen

### 8.1.2 Vorarbeit Kathrin Bubel<sup>101</sup>

Im Folgenden wird ein Überblick über Arbeiten von Kathrin Bubel gegeben, die sich mit der Herstellung von mit quarternisiertem DMAEMA stabilisierten Partikeln und der Verarbeitung dieser im „Green Electrospinning“ Prozess beschäftigen.

Zunächst wurden die quarternisierten DMAEMA Bromide gemäß Literatur<sup>102</sup> durch die Reaktion von DMAEMA mit Alkylbromiden Kettenlängen von 2-16 Kohlenstoffen hergestellt.



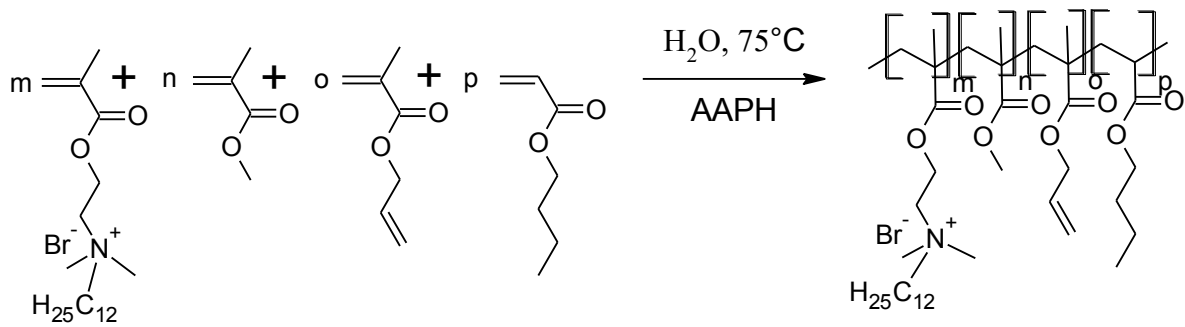
**Schema 5:** Synthese der quarternisierten DMAEMA Bromide

Untersuchung der antibakteriellen und tensidischen Eigenschaften, der so hergestellten Monomere, wurden durchgeführt. Dabei zeigten die Monomere mit steigender Kettenlänge zunehmend bessere antibakterielle Wirkung. Nur die Monomere mit Resten von 12 bis 16 Kohlenstoff-Atomen zeigten tensidische Eigenschaften.

Die Fähigkeiten dieser Monomere in radikalischer Emulsionspolymerisation stabilisierend zu wirken wurde getestet, indem mit MMA copolymerisiert wurde. Dabei wurde der kationische wasserlösliche Azoinitiator 2, 2'-Azobis-2-methylpropanimidamiddihydrochlorid (AAPH) eingesetzt. Es wurden 2,5 bis 20 mol% des oberflächenaktiven Monomers eingesetzt. Der theoretische Feststoffgehalt der Dispersionen betrug ca. 10 gew.%. Nur das mit Dodecylbromid quarternisierte Monomer (C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br) konnte unter den gewählten Bedingungen die Emulsionspolymerisation stabilisieren. Der Anteil an C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br war auf 10 mol% limitiert. Darüber hinaus bildete sich statt einer fließfähigen Dispersion ein zähflüssiges Gel, was auf ein Schwellen des zunehmend hydrophilen Polymeres zurückzuführen ist.

Dieses Schwellen wurde durch Einsatz des Comonomers Butylacrylat, welches hydrophober als MMA ist und durch Vernetzung mit AMA reduziert. So konnten Dispersionen mit einem hohen Feststoffgehalt von 24 gew.% hergestellt werden.



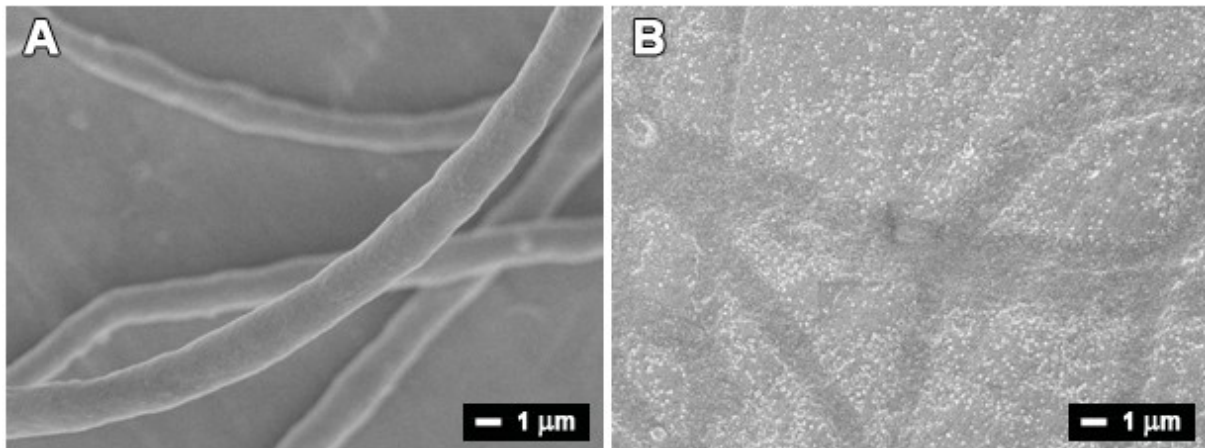


**Schema 6:** Synthese der vernetzten, antibakteriellen Dispersionen durch Emulsionscopolymerisation von BA, MMA, C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br und AMA

Diese Dispersion wurde mit einer Lösung von 25 gew.% PVA in Wasser in einem Verhältnis von 9:1 vermischt und bei Luftfeuchtigkeiten von weniger als 20% versponnen. Weiterhin wurden diese Fasern für 5 h mit UV-Licht bestrahlt, um eine Vernetzung der unreaktierten Allylgruppen analog zu Abschnitt 6.2 anzuregen.

Untersuchungen der antibakteriellen Eigenschaften ergaben eine bakteriozide Wirkung dieser Fasern. Es zeigte sich, dass diese Fasern nicht wasserstabil waren, da sie bei Herauswaschen des Poly(vinylalkohol)s in einzelne Partikel desintegrierten, wie in Abbildung 61 deutlich zu erkennen ist. Es ist ein bekanntes Phänomen, dass sich Partikel mit geladener Oberfläche bei dem Herauslösen des stützenden wasserlöslichen Polymers abstoßen und es so zu einem Zerfall der Faser kommen kann.<sup>54</sup> Konnten sich die Partikel durch miteinander Verschmelzen stabilisieren, trat dieses Phänomen nicht auf.<sup>55</sup>

Die vernetzten Partikel können im vorliegenden Fall nicht komplett miteinander verschmelzen. Die C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br enthaltenden Partikel tragen zudem kovalent gebundene Ladungen auf der Oberfläche und quellen durch Wasseraufnahme. Durch die Abstoßung der gleichnamigen Ladung und die Größenveränderung durch das Schwellen können sich die Partikel voneinander wegstoßen.



**Abbildung 61:** Fasern hergestellt aus Dispersionen hergestellt durch Emulsionscopolymerisation von BA, MMA C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br und AMA A) vor B) nach Wasserbehandlung.<sup>101</sup>

Es konnten also antibakterielle Fasern aus Partikeln mit kovalent gebundenen antibakteriellen Gruppen auf der Oberfläche gewonnen werden, doch zeigten diese keine ausreichende Wasserstabilität. Daher werden im Folgenden Strategien vorgestellt, diese Fasern zu stabilisieren.

### 8.1.3 Mischen von Dispersionen

Ziel war es, durch Mischen von Dispersionen mit antibakteriellen Eigenschaften und fotovernetzbaren Latizes Fasern zu gewinnen, die beide Eigenschaften aufwiesen. Dabei sollte die fotovernetzbare Latex wie ein Klebstoff die antibakteriellen Latexpartikel miteinander verbinden.

Zunächst wurde mit der von Kathrin Bubel entwickelten Versuchsvorschrift eine antibakterielle Dispersion synthetisiert. Die Eigenschaften dieser Dispersion sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Eigenschaften der antibakteriellen Latex EG130110\_1.

Name	Anteil MMA / gew. %	Anteil BA / gew. %	Anteil AMA / gew. %	Partikelgröße / nm	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG130110_1	29	50	4	80	24	35

Diese wurde mit der in Abschnitt 6.3 vorgestellten Dispersion EG210909\_3 mit einem MABP-Gehalt von 5% vermischt. Es kam sofort zu einem Ausflocken der Dispersionen, da eine elektrostatische Anziehung zwischen den anionisch stabilisierten Partikeln der fotovernetzbaren Latex und den kationisch oberflächengeladenen Partikeln eine Koagulation bewirkt.



Es musste daher zunächst eine Umstellung der fotovernetzten Dispersionen auf ein kationisches Tensid erfolgen.

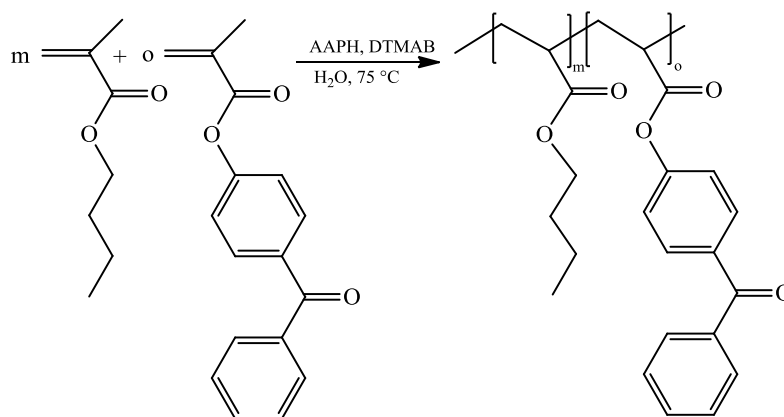
Zunächst wurden die Versuche ohne Zusatz eines Fotovernetzers durchgeführt. Als kationisches Tensid wurde Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTMAB) eingesetzt, als Initiator diente das kationische AIBN-Derivat AAPH. Dabei wurden Versuche durchgeführt bei denen der halbe, gleiche und doppelte Tensidgehalt verglichen mit den NaDS stabilisierten Dispersionen (0,0027 mol%) eingesetzt.

Es zeigte sich, dass bei Einsatz von Dodecyltrimethylammoniumbromid bei gleichem Tensidgehalt mit 164 nm größere Partikel gebildet werden, als bei den NaDS stabilisierten Partikeln mit 65 nm. Um Partikel zu erhalten, die klein genug für einen Einsatz im „Green Electrospinning“ sind (unter 150 nm), musste der doppelte Anteil an Tensid verglichen mit den SDS stabilisierten Partikeln eingesetzt werden (Tabelle 12).

**Tabelle 12:** Einfluss des DTMAB Gehaltes auf die Partikeldurchmesser

Anteil MMA / mol%	Anteil BA / mol%	Anteil DTMAB / mol%	Partikelgröße / nm
60	40	0,00135	244
60	40	0,0027	164
60	40	0,0054	84

Unter diesen Bedingungen wurde nun eine kationisch oberflächengeladene Dispersion mit 5 mol% MABP hergestellt. Dabei wurde statt einer Mischung von MMA und BA nur BA eingesetzt, da diese weichen Partikel die Faser besser stabilisieren.



**Schema 7:** Reaktionsgleichung zur Herstellung der mit DTMAB stabilisierten fotovernetzbaaren Latexdispersion

Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersion sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Eigenschaften der fotovernetzbaren Latex EG110110\_1.

Name	Anteil BA / gew.%	Anteil MABP / gew.%	Partikelgröße / nm	Feststoffgehalt / gew.%	T <sub>g</sub> / °C
EG110110_2	95	4	80	26	-48

In einem ersten Versuch wurden aus den Latizes jeweils Elektrospinnformulierungen mit PVA als Matrixpolymer mit einem Verhältnis Latex/Matrix 9:1 und 25 gew.% Feststoffgehalt hergestellt. Die beiden Lösungen wurden wie in Tabelle 14 dargestellt in verschiedenen Verhältnissen gemischt.

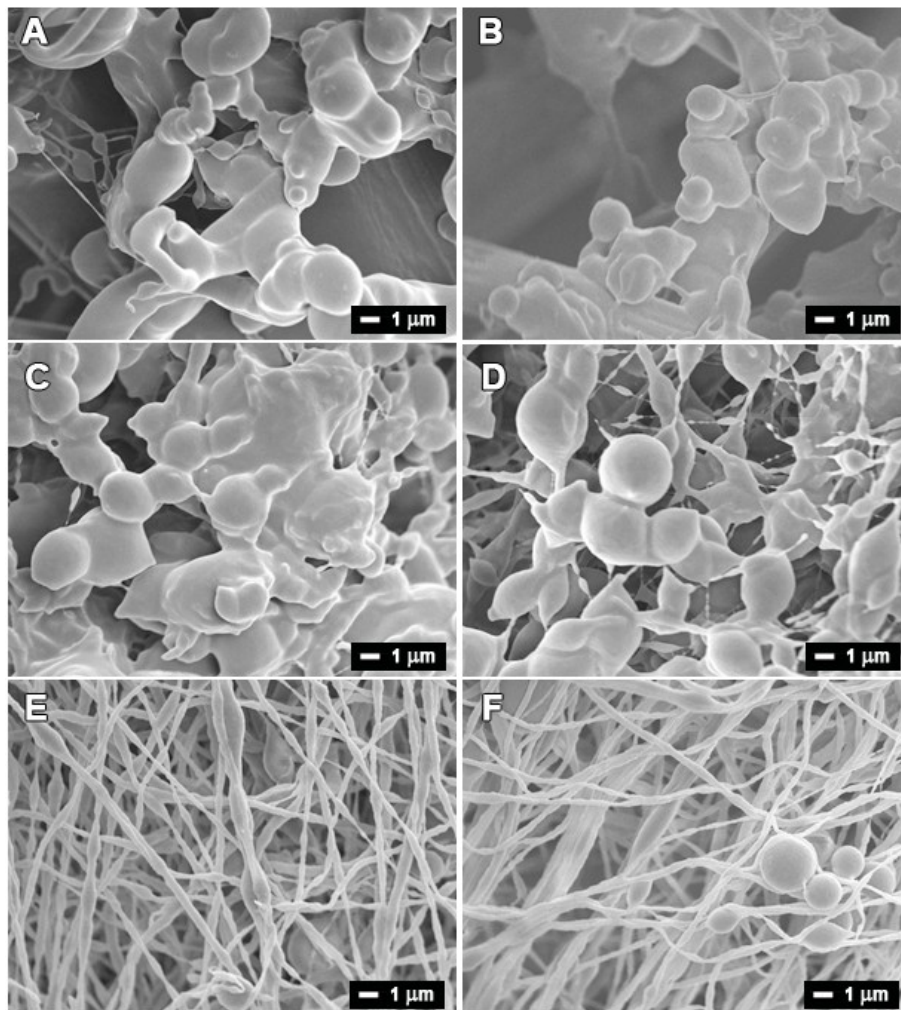
**Tabelle 14:** Übersicht über die aus der antibakteriellen Dispersion (EG130110\_1) und der fotovernetzbaren Dispersion (EG110110\_2) hergestellten Spinnlösungen.

Name	Anteil EG130110_1 am Feststoffgehalt / gew.%	Anteil EG110110_2 am Feststoffgehalt / gew.%	Anteil PVA am Feststoffgehalt / wt%
EG130110_1a	90	0	10
EG130110_1b	72	18	10
EG130110_1c	54	36	10
EG130110_1d	36	45	10
EG130110_1e	18	72	10
EG130110_1f	0	90	10

Die Lösungen wurden mit einem Abstand von 20 cm und einer Spannung von 50 kV versponnen, die Luftfeuchtigkeit wurde unter 20% gehalten. Dabei wurde ein Mischfaservlies aus 55% Viskose, 20% Polypropylen, 15% Polyester und 10% Reißbaumwolle (Vileda) als Substrat verwendet.

Die Ergebnisse des Spinnprozesses sind in Abbildung 62 dargestellt. Es zeigt sich, dass je weniger antibakterielle Latex vorliegt, desto stärker ausgeprägt liegen die Beads der Fasern vor und desto ungleichmäßiger werden die Fasern, bis letztendlich keine Fasern mehr vorliegen. Der Zusammenhang von Glaspunkt des Latexpolymers und der Faserstruktur wird in Abschnitt 7.1 genauer erläutert. Dispersionen mit niedrigen Glaspunkten zeigen, unabhängig von Art des Tensides oder des Matrixpolymers, bei niedrigen Viskositäten der Spinnlösung die Tendenz eine starke Beadstruktur auszubilden. Da die fotovernetzbare Latex einen niedrigeren Glaspunkt

als die antibakteriell Ausgestattete hat, erhöht sich mit steigendem Anteil des Fotovernetzlers dieser Effekt.



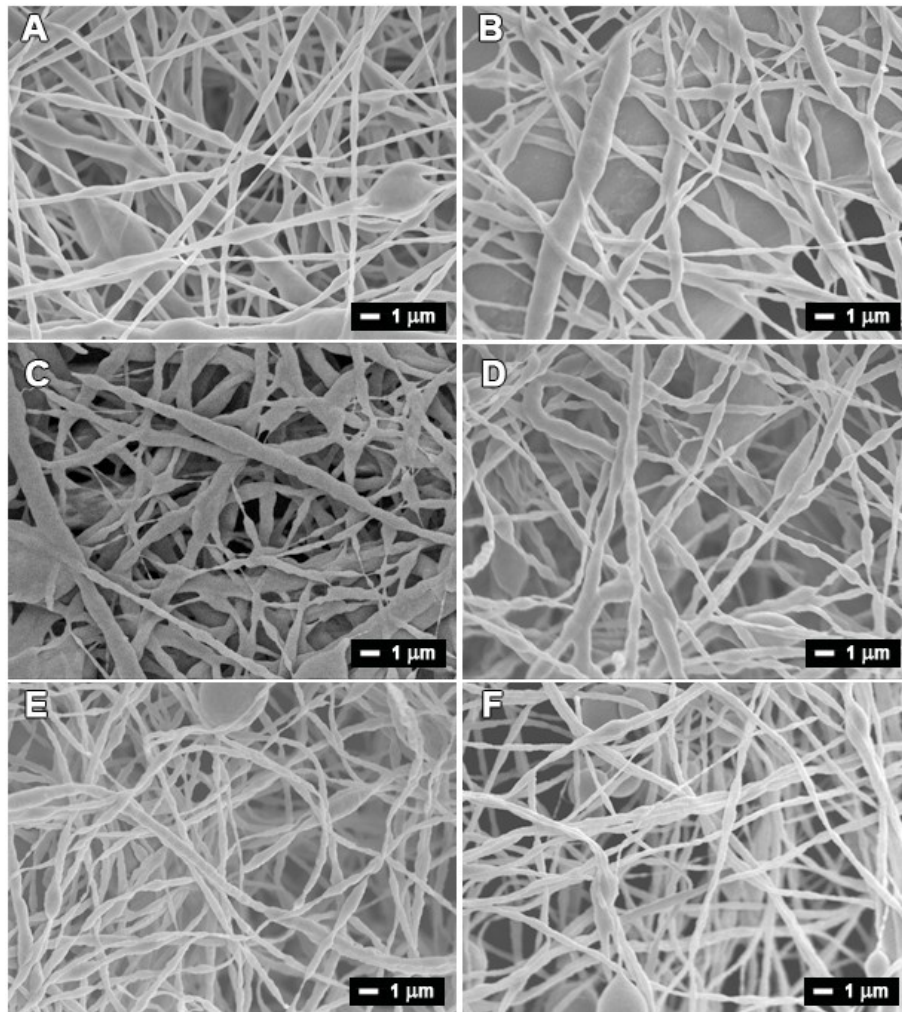
**Abbildung 62:** SEM-Aufnahmen elektrogespinnener Fasern mit 10 gew% PVA und verschiedenen Anteil antibakterieller Dispersion hergestellt aus A) EG130110\_1f (0% antibakterielle Dispersion) B) EG130110\_1e (20% antibakterielle Dispersion) C) EG130110\_1d (40% antibakterielle Dispersion) D) EG130110\_1c (60% antibakterielle Dispersion) E) EG130110\_1b (80% antibakterielle Dispersion) F) EG130110\_1a (100% antibakterielle Dispersion)

Um gleichmäßig geformte Fasern zu erhalten, wurden in einem zweiten Ansatz Lösungen der antibakteriellen Dispersion mit PVA im Verhältnis 9:1 und Dispersionen des Fotovernetzlers im Verhältnis mit PVA von 8:2 hergestellt. So konnte der Bead-erzeugende Effekt aufgrund des geringen Glaspunktes des fotovernetzbaeren Polymeres durch eine erhöhte Viskosität kompensiert werden. Diese Lösungen wurden in unterschiedlichen Verhältnissen gemäß Tabelle 15 gemischt und wie oben beschrieben versponnen.

**Tabelle 15:** Übersicht über die aus EG130110\_1 (antibakteriell) und EG110110\_2 (fotovernetzbar) hergestellten Mischungen mit 10 - 20 gew.% PVA.

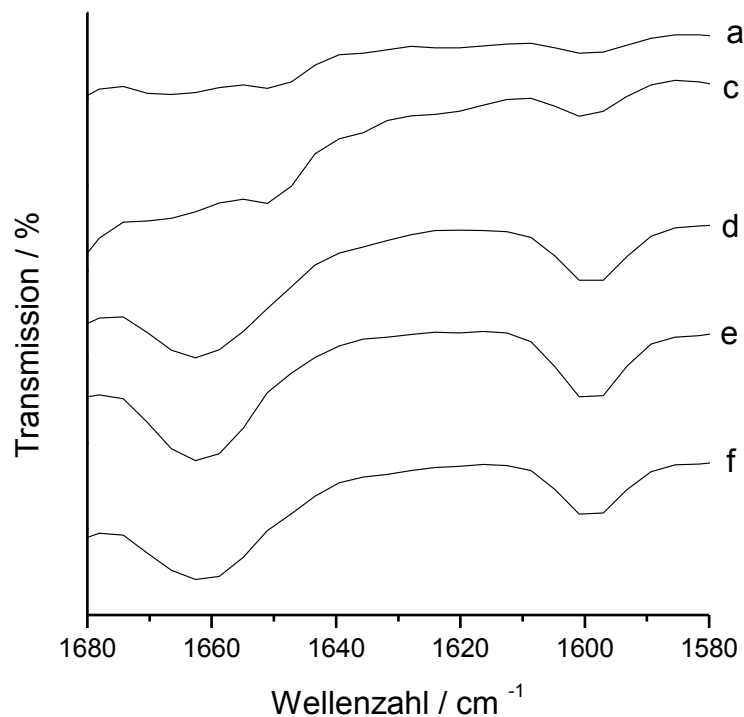
Name	Anteil EG130110_1 am Feststoffgehalt/ gew.%	Anteil EG110110_2 am Feststoffgehalt / gew.%	Anteil PVA am Feststoffgehalt / wt%
EG130110_1a	90	0	10
EG130110_1g	72	16	12
EG130110_1h	54	32	14
EG130110_1i	36	48	16
EG130110_1j	18	64	18
EG130110_1k	0	80	20

In Abbildung 63 sind die SEM-Aufnahmen der so hergestellten Fasern gezeigt. Die Fasern weisen eine gewisse Unregelmäßigkeit in ihren Strukturen auf, liegen aber dennoch weitestgehend Bead-free vor.

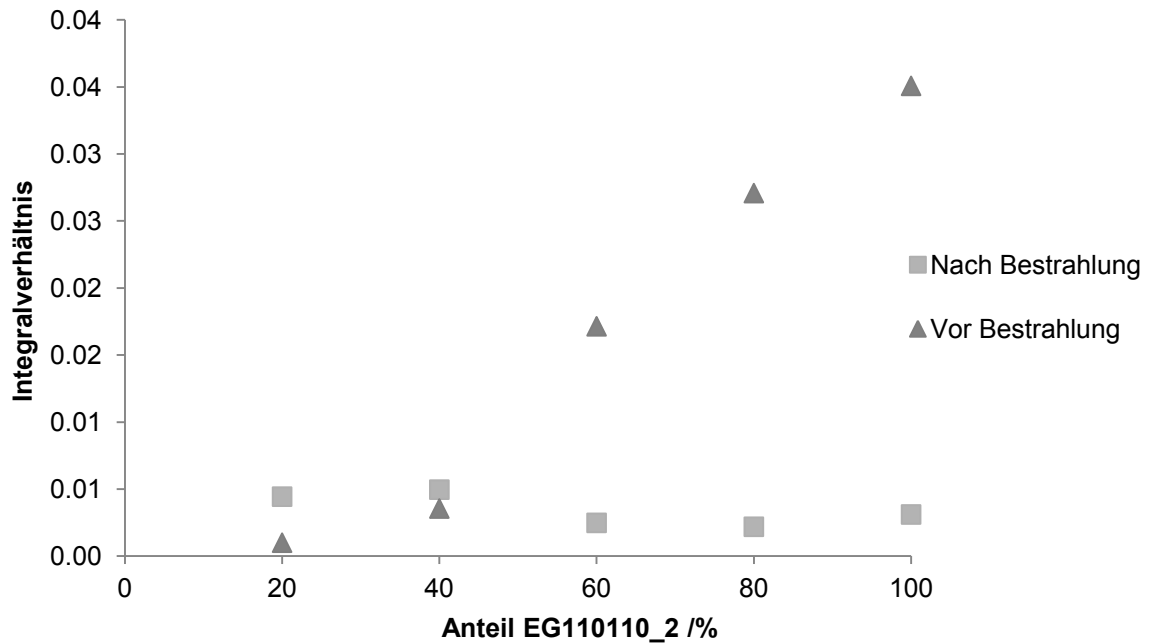


**Abbildung 63:** SEM-Aufnahmen elektrogesponnener Fasern mit 10-20 gew.% PVA und verschiedenen Anteil antibakterieller Dispersion hergestellt aus A) EG130110\_1k (0% antibakterielle Dispersion) B) EG130110\_1j (20% antibakterielle Dispersion) C) EG130110\_1i (40% antibakterielle Dispersion) D) EG130110\_1h (60% antibakterielle Dispersion) E) EG130110\_1g (80% antibakterielle Dispersion) F)EG130110\_1a (100% antibakterielle Dispersion)

Die elektrogesponnenen Vliese wurden mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht. Besonderes Augenmerk galt dabei den Banden bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O Ester) und bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=O Benzophenon). Wie zu erwarten, nimmt mit dem Anteil der MABP-haltigen Latizes auch die Intensität der Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  im Verhältnis zu der Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  zu (Abbildung 64). In Abbildung 65 ist das Verhältnis dieser beiden Banden bei unbehandelten Fasern und nach Bestrahlung gegen den Anteil der fotovernetzbaren Latex aufgetragen. Dabei kam es bei geringen Anteilen der fotovernetzbaren Latex zu Ungenauigkeiten der Integralverhältnisse, scheinbar lagen nach Bestrahlung intensivere Signale als vor der Bestrahlung vor. Doch müssen diese Werte mit Vorsicht betrachtet werden, da die zu untersuchenden Signale sehr schwach sind und durch Hintergrundrauschen eine signifikante Störung der Signalintensität stattfinden kann.



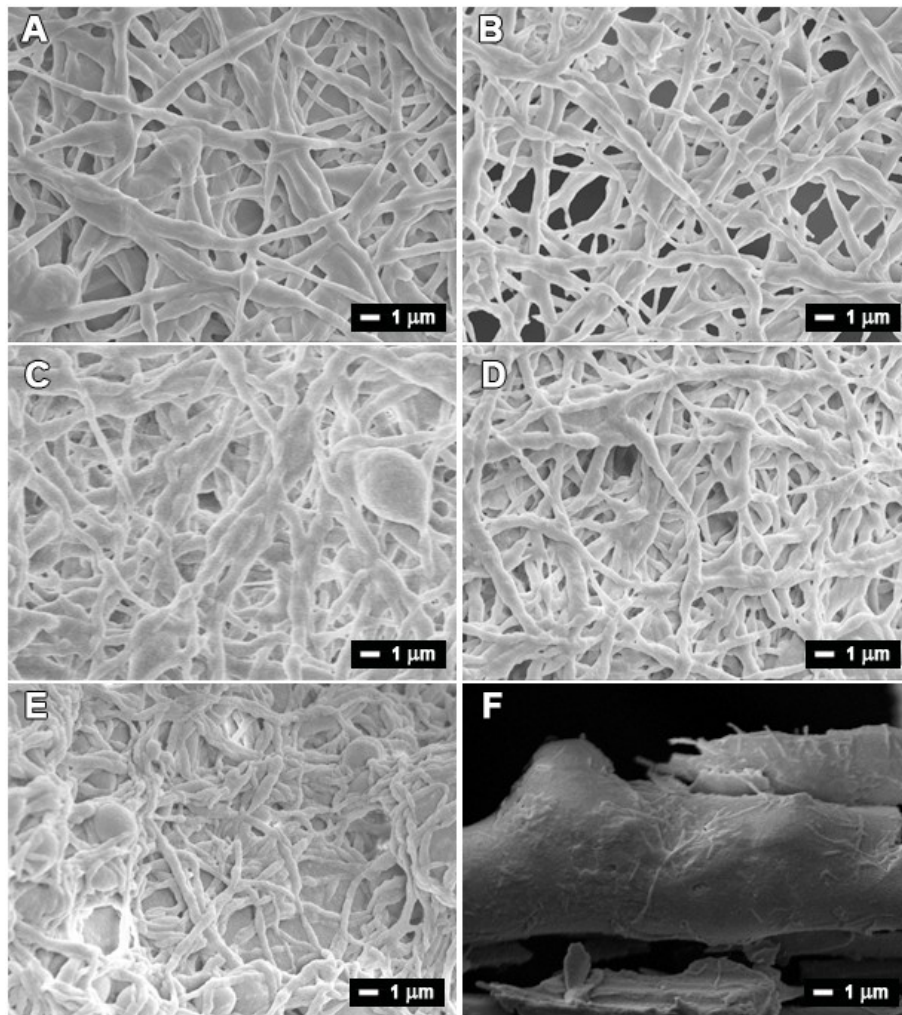
**Abbildung 64** Auszüge der IR-Spektren der Fasern mit a) 20% b) 40% c) 60% d) 80% e) 100% MABP-haltigen Latex  
EG110110\_2



**Abbildung 65** Auftragung der Integralverhältnisse der Banden bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O Ester) und bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=O Benzophenon) gegen den Anteil von EG110110\_2 vor und nach UV – Behandlung.

Nach UV-Bestrahlung für 30 min und Herauslösen des Matrixpolymers (60 min,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Wasser) zeigten die SEM-Aufnahmen, dass die Faserstruktur der Fasern mit fotovernetzbarer Latex erhalten blieb, während die Fasern bestehend aus purerer antibakterieller Latex sich auflösten und nur noch die Fasern des Substrates zu erkennen waren (Abbildung 66).





**Abbildung 66:** SEM-Aufnahmen elektrogesponnenen Fasern mit 10-20 gew.% PVA und verschiedenen Anteil antibakterieller Dispersion hergestellt aus A) EG130110\_1k (0% antibakterielle Dispersion) B) EG130110\_1j (20% antibakterielle Dispersion) C) EG130110\_1i (40% antibakterielle Dispersion) D) EG130110\_1h (60% antibakterielle Dispersion) E) EG130110\_1g (80% antibakterielle Dispersion) F) EG130110\_1a (100% antibakterielle Dispersion) nach UV-Vernetzung und Wasserbehandlung.

Die Fasern wurden Agardiffusionstests unterzogen, um die antibakterielle Wirkung zu überprüfen. Dabei zeigte sich, dass es unter den Proben zu einem Bakteriumwachstum kam. Da die Fasern keine antibakteriellen Eigenschaften zeigten, wurde auf zeitabhängige Untersuchungen der antibakteriellen Wirkung verzichtet.

Für die, im Vergleich zu den von Kathrin Bubel untersuchten Fasern, schlechtere antibakterielle Wirkung können mehrere Ursachen vorliegen:

1. Der Anteil an bakteriozider Substanz wird durch das Beimischen der fotovernetzbaaren Latex verdünnt.
2. Der antibakterielle Wirkstoff wird durch die Wasserbehandlung herausgewaschen.

3. Die Wirkung der von Kathrin Bubel vorgestellten antibakteriellen Fasern beruhte auf einen Freisetzungsmechanismus, der durch das Verkleben der antibakteriellen Latex verhindert wurde.

Um diese Punkte zu überprüfen, wurden Latizes mit einem C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br –Anteil von 10 mol% und 15 mol% hergestellt.

**Tabelle 16:** Zusammensetzung der antibakteriellen Latizes EG040510\_1 und EG270510\_1.

Name	Anteil BA / mol%	Anteil C <sub>12</sub> -DMAEMA –Br / mol%	Feststoffgehalt / gew. %
EG040510_1	90	10	15
EG270510_1	85	15	13

Dabei wurde Butylacrylat als Comonomer eingesetzt. Der Feststoffanteil dieser Dispersionen musste mit 15 und 13 gew.% niedriger gewählt werden, als der der Dispersionen mit geringerem C<sub>12</sub>-DMAEMA–Br–Anteil, da es sonst zu einer Gelbildung kam. Die antibakteriellen Dispersionen wurden wie in Tabelle 17 und Tabelle 18 dargestellt mit der fotovernetzbaaren Dispersion EG110110\_2 und einer 60 °C warmen PVA Lösung mit 25 gew.% gemischt. Dabei bildete sich bei der Probe, bestehend aus der reinen antibakteriellen Dispersion mit einem C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br-Anteil von 15%, ein Gel, diese Probe konnte nicht weiter verarbeitet werden. Die Mischungen wurden so eingestellt, dass die Elektrospinnformulierungen bei variierendem Feststoffgehalt stets ein Verhältnis von PVA zu Latexpolymer von 1:4 aufwiesen. Es wurde ein höherer Anteil an PVA am Feststoffgehalt als bei den vorangegangenen Versuchen gewählt, da aufgrund des geringen Gesamt-Feststoffgehaltes von 14 -28 gew.% ansonsten das Bilden von Fasern nicht für alle Proben möglich gewesen wäre.

**Tabelle 17:** Übersicht über die aus EG040510\_1 (10 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br) und EG110110\_2 (5 mol% MABP) hergestellten Spinnlösungen.

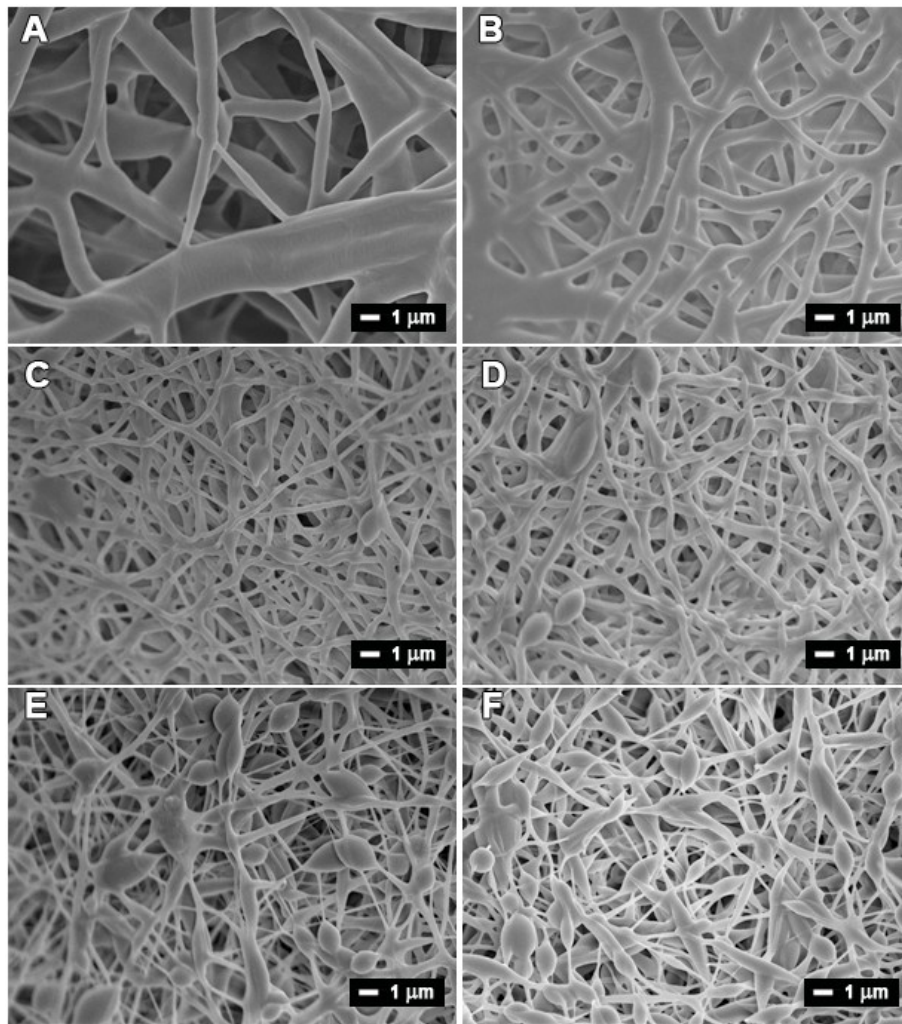
Name	PVA Lösung (25gew.%)	EG040510_1 (15 gew.%) / g	EG110110_2 (29 gew.%) / g	Feststoffgehalt / gew. %
EG040510_1a	0,5	3,33	0	16
EG040510_1b	0,5	2,76	0,34	17
EG040510_1c	0,5	2	0,68	20
EG040510_1d	0,5	1,33	1,04	22
EG040510_1e	0,5	0,66	1,38	25
EG040510_1f	0,5	0	1,72	28



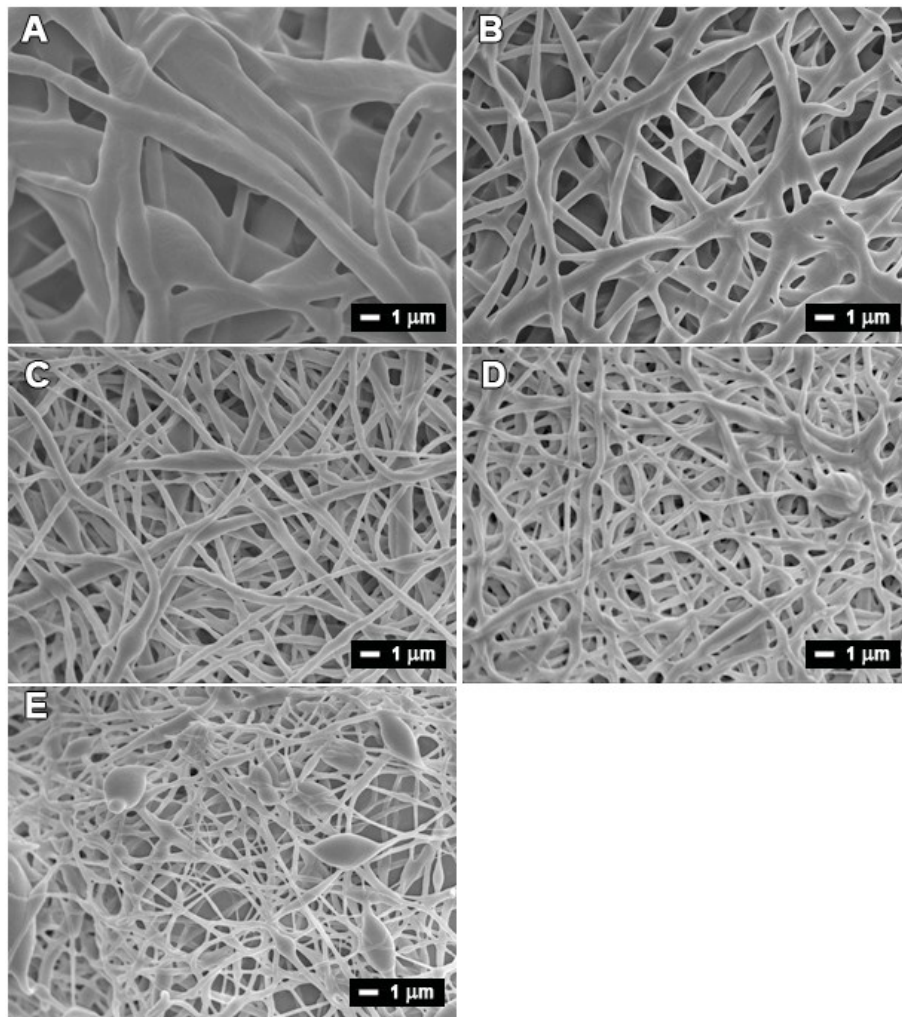
**Tabelle 18:** Übersicht über die aus EG270510\_1 (15 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br) und EG110110\_2 (5 mol% MABP) hergestellten Spinnlösungen

<b>Name</b>	<b>PVA Lösung (25 gew.%)</b>	<b>EG270510_1 (13 gew.%) / g</b>	<b>EG110110_2 (29 gew.%) / g</b>	<b>Feststoffgehalt / gew.%</b>
<b>EG270510_1a</b>	0,5	3,85	0	14
<b>EG270510_1b</b>	0,5	3,07	0,34	16
<b>EG270510_1c</b>	0,5	2,31	0,68	18
<b>EG270510_1d</b>	0,5	1,54	1,04	20
<b>EG270510_1e</b>	0,5	0,77	1,38	24
<b>EG270510_1f</b>	0,5	0	1,72	28

Die Elektrospinnformulierungen wurden bei einem Abstand von 20 cm und einer Spannung von 40 kV bei Luftfeuchtigkeiten von weniger als 20% versponnen. Durch den mit steigenden antibakteriellen Latexanteil sinkenden Feststoffgehalt kommt es bei beiden Reihen zu einer Verringerung des Faserdurchmessers und einem vermehrten Auftreten von Beads (Abbildung 67 und Abbildung 68).



**Abbildung 67:** SEM Aufnahmen elektrogesponnener Fasern mit variierendem Anteil der 10 mol%  $C_{12}$ -DMAEMA –Br enthaltenden antibakteriellen Dispersion A) EG040510\_1f (0% antibakterielle Dispersion) B) EG040510\_1e (20% antibakterielle Dispersion) C)EG040510\_1d (40% antibakterielle Dispersion) D) EG040510\_1c (60% antibakterielle Dispersion) E) EG040510\_1b (80% antibakterielle Dispersion) F) EG040510\_1a (100% antibakterielle Dispersion)



**Abbildung 68:** SEM Aufnahmen elektrogesponnener Fasern mit variierendem Anteil der 15 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA -Br enthaltenden antibakteriellen Dispersion A) EG270510\_1f (0% antibakterielle Dispersion) B) EG270510\_1e (20% antibakterielle Dispersion) C)EG270510\_1d (40% antibakterielle Dispersion) D) EG270510\_1c (60% antibakterielle Dispersion) E) EG270510\_1b (80% antibakterielle Dispersion)

Die Fasermatten wurden durch beidseitige UV-Bestrahlung für je 45 min vernetzt. Der Erfolg des Vernetzens wurde durch IR-Spektroskopie bestätigt.

Die Proben wurden bei 60 °C im Wasserbad von Matrixpolymer und Tensid befreit. Dabei wurde dreimal das Wasser ersetzt. Die Masse der Vliese vor und nach Behandlung wurde bestimmt (Tabelle 19 und Tabelle 20). Es zeigt sich, dass der Masseverlust der Faservliese, die antibakterielle Dispersionen enthalten, generell größer als der Masseverlust der Fasern war, die lediglich aus fotovernetzbarer Dispersion bestanden. Dies kann auf zwei mögliche Ursachen zurückzuführen sein. Zunächst konnte bei den fotovernetzten Fasermatten nicht der komplette Anteil an PVA herausgelöst werden, da die Vernetzungsreaktion des MABP auch das Polymerrückgrat des PVA mit dem Latexpolymer verknüpft. Wurde der Anteil an Fotovernetzer reduziert, nahm auch der Anteil an gebundenen PVA ab. Andererseits

war es auch möglich, dass Teile des ionischen, antibakteriellen Wirkstoffes aus den Fasern gelöst wurden. Da bei den Fasern mit 80 gew.% antibakteriellen Fasern der Masseverlust der Fasern den Anteil an PVA übersteigt, kann davon ausgegangen das Letzteres stattfand.

**Tabelle 19:** Masseänderung durch Wasserbehandlung der Vliese mit variierendem Anteil EG040510\_1 (10mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br).

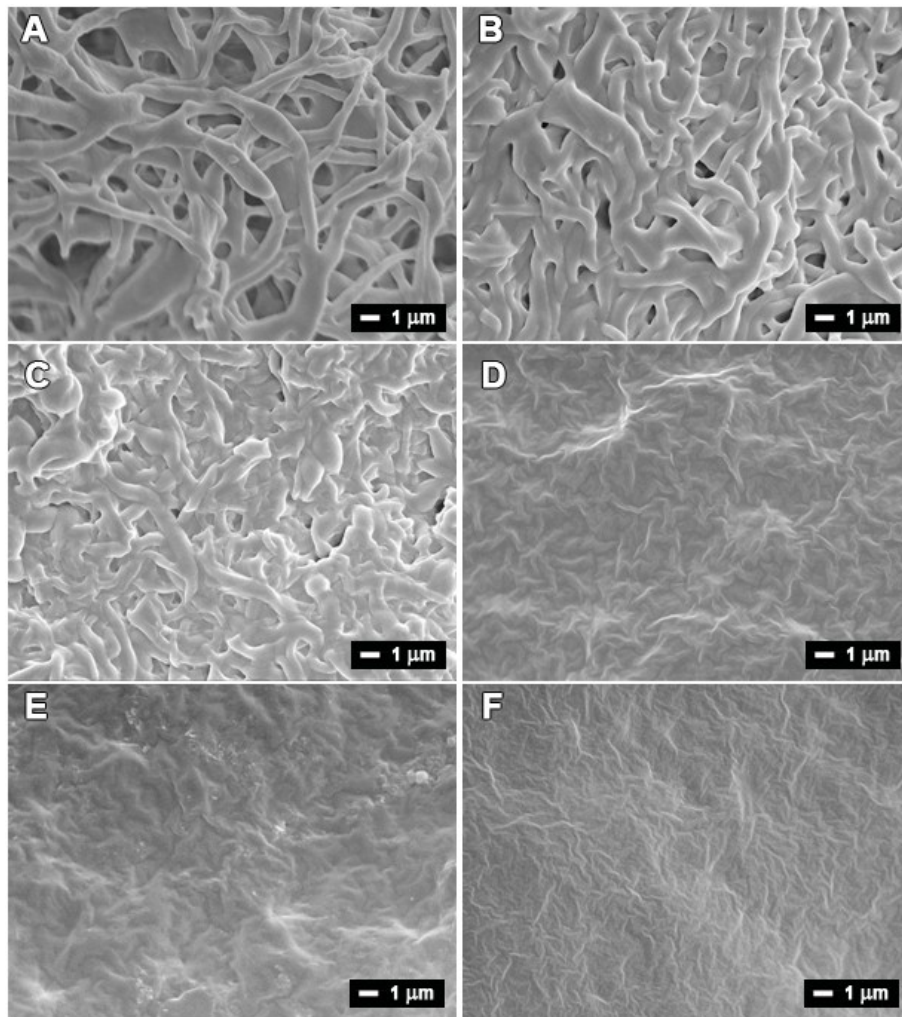
Name	Masse vor	Masse nach	Verblieber Anteil / %
	Wasserbehandlung /	Wasserbehandlung /	
	mg	mg	
EG040510_1a	314	128	40
EG040510_1b	322,2	244	75
EG040510_1c	484	403	83
EG040510_1d	451	382	84
EG040510_1e	337	275	81
EG040510_1f	263,1	224,8	85

**Tabelle 20:** Masseänderung durch Wasserbehandlung der Vliese mit variierendem Anteil EG270510\_1 (15mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br).

Name	Masse vor	Masse nach	Verblieber Anteil /%
	Wasserbehandlung /	Wasserbehandlung /	
	mg	mg	
EG270510_1b	294,4	212,5	72
EG270510_1c	268,7	212,6	79
EG270510_1d	338,8	272,8	80
EG270510_1e	174,9	137,7	78
EG270510_1f	263,1	224,8	85

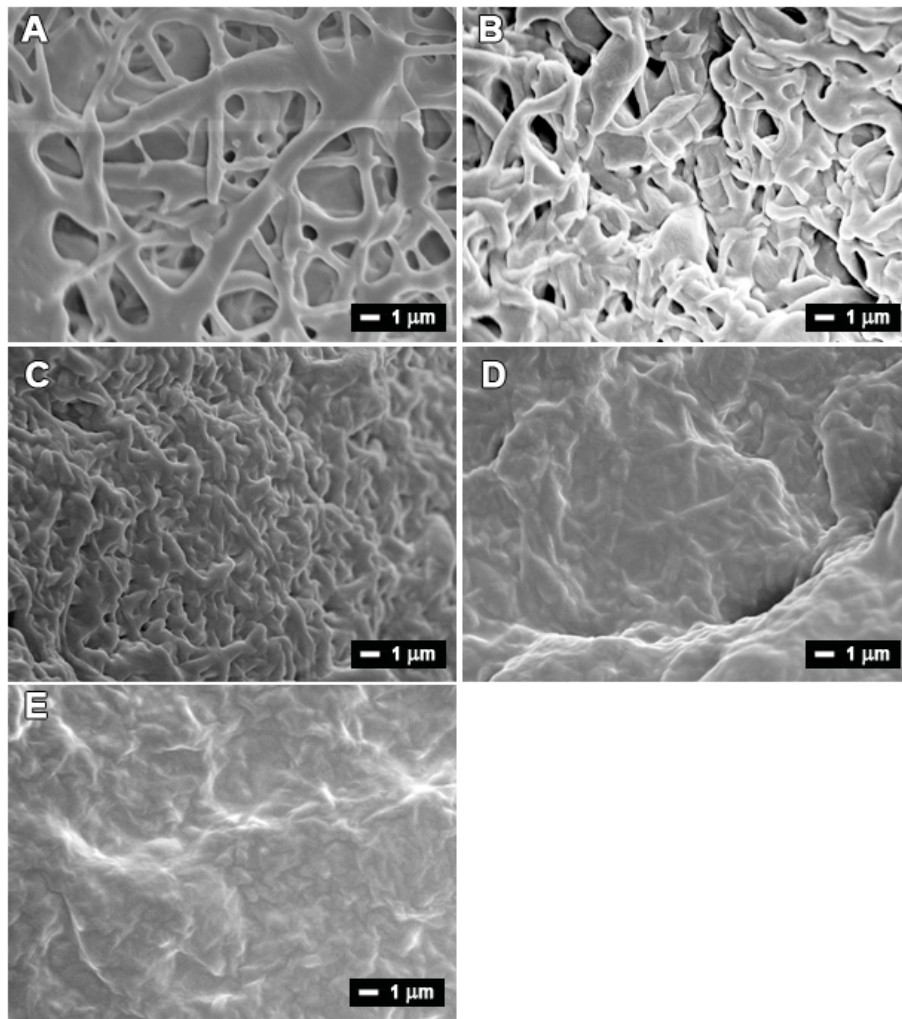
Abbildung 69 und Abbildung 70 zeigen die Proben nach Behandlung mit Wasser. Dabei fiel auf, dass für beide Proben die Fasern mit steigendem Anteil antibakterieller Latex dazu neigten miteinander zu verkleben und zu verfilmen. In beiden Proben blieb dabei die Faserstruktur nur bis zu einem Fotovernetzeranteil von 60% erhalten. Sank der Anteil unter diesen Wert, kam es zu einem vollständigen Verlaufen der Fasern zu einem Film. Mit steigendem Anteil antibakterieller Latex, konnten die Fasern zunehmend mehr Wasser aufnehmen und quellen. Dies geschah insbesondere bei den erhöhten Temperaturen, die bei der Entfernung des Matrixpolymers herrschten. Zwar konnte das Verkleben der Latizes mit dem Fotovernetzer ein Auseinanderfallen der Fasern verhindern, wie sich aus dem deutlich geringeren Masseverlust für die fotovernetzten Fasern in Tabelle 19 und

Tabelle 20 ergab jedoch konnte ein Verfilmen der quellenden Fasern nicht verhindert werden.



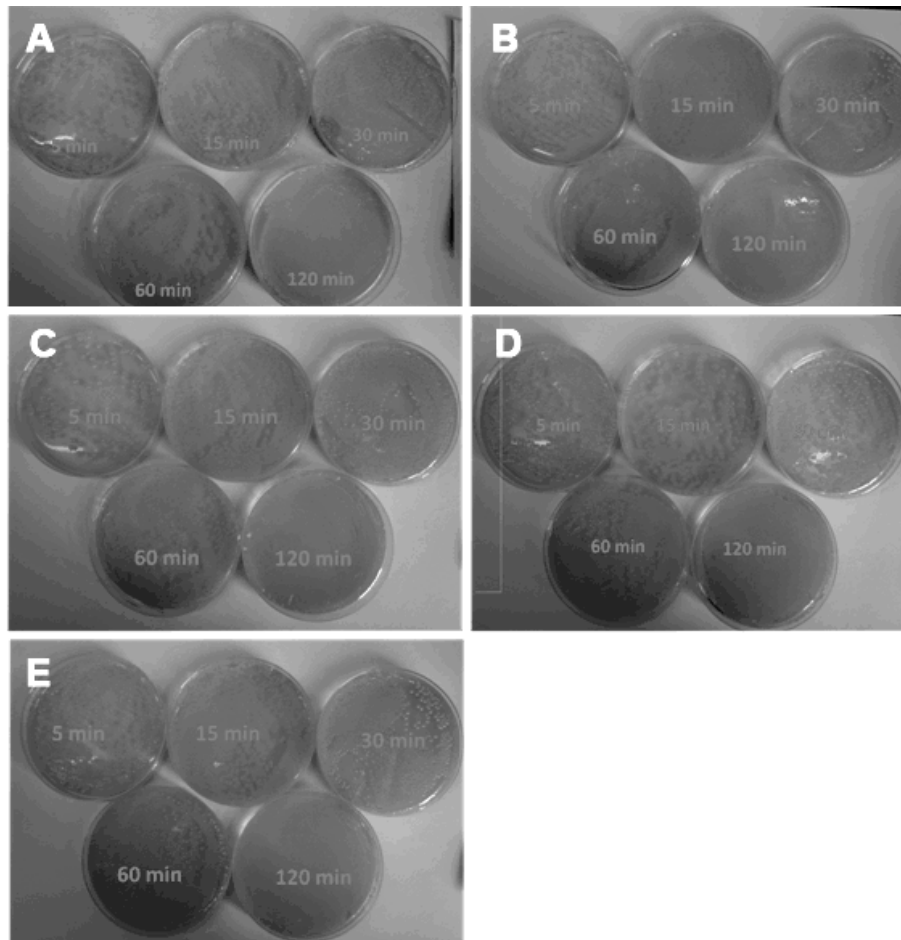
**Abbildung 69:** SEM Aufnahmen elektrogewobener Fasern mit variierendem Anteil der 10 mol%  $C_{12}$ -DMAEMA –Br enthaltenden antibakteriellen Dispersion A) EG040510\_1f (0% antibakterielle Dispersion) B) EG040510\_1e (20% antibakterielle Dispersion) C)EG040510\_1d (40% antibakterielle Dispersion) D) EG040510\_1c (60% antibakterielle Dispersion) E) EG040510\_1b (80% antibakterielle Dispersion) F) EG040510\_1a (100% antibakterielle Dispersion) nach Wasserbehandlung





**Abbildung 70:** SEM Aufnahmen elektrogesponnener Fasern mit variierendem Anteil der 15 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br enthaltenden antibakteriellen Dispersion A) EG270510\_1f (0% antibakterielle Dispersion) B) EG270510\_1e (20% antibakterielle Dispersion) C)EG270510\_1d (40% antibakterielle Dispersion) D) EG270510\_1c (60% antibakterielle Dispersion) E) EG270510\_1b (80% antibakterielle Dispersion) nach Wasserbehandlung

Die Proben mit einem unterschiedlichen Gehalt der Latex mit einem C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br-Anteil von 15% wurden auf ihre antibakterielle Wirkung überprüft. Dazu wurden je 50 mg der Faserproben in 2 mL einer Bakteriendispersion (100000 Bakterien / mL) gegeben und geschüttelt. Proben der Dispersion wurden zu verschiedenen Zeitpunkten genommen und ausplattiert. Nach Inkubation der Nährböden ergab sich für jede der Proben auch nach 2 h eine unverminderte Vitalität der Bakterien (Abbildung 71).



**Abbildung 71:** Untersuchung der zeitabhängigen antibakteriellen Wirkung elektrogespinnener Fasern mit variierendem Anteil der 15 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br enthaltenden antibakteriellen Dispersion A) EG270510\_1f (0% antibakterielle Dispersion) B) EG270510\_1e (20% antibakterielle Dispersion) C) EG270510\_1d (40% antibakterielle Dispersion) D) EG270510\_1c (60% antibakterielle Dispersion) E) EG270510\_1b (80% antibakterielle Dispersion).

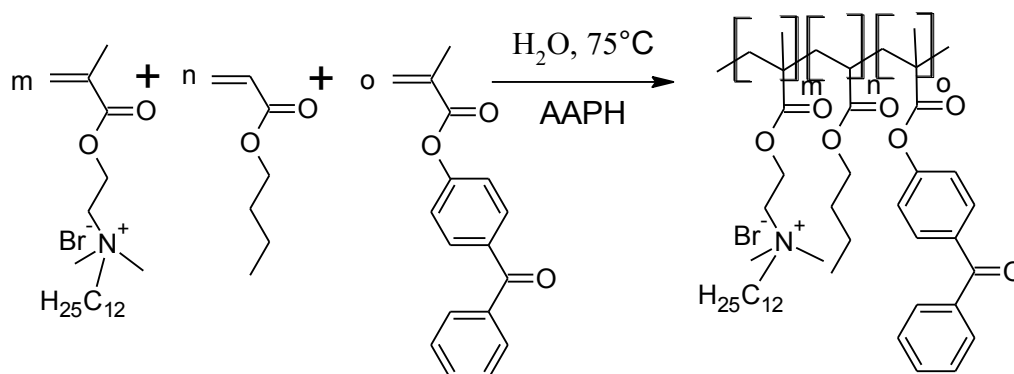
Es kann also davon ausgegangen werden, dass durch Beimischen der fotovernetzbaaren Latex ein Auseinanderfallen der Fasern zum größten Teil verhindert werden kann, aber dennoch Teile des Bakteriozides ausgewaschen wurden.

Das Herauswaschen der wasserlöslichen antibakteriellen Substanzen resultiert in einem Verlust der antibakteriellen Wirkung. Ob die antibakterielle Wirkung der von Kathrin Bubel hergestellten Substanzen auf einen höheren Anteil des Bakteriozides in den ungewaschenen Fasern oder auf einer Freisetzung der wasserlöslichen Substanzen bei Kontakt mit der wässrigen Bakteriendispersion beruhen, ist dabei noch nicht geklärt.

Dies kann jedoch überprüft werden, indem die antibakterielle Komponente in den Fasern gebunden wird. Zeigt sich dann eine geringere antibakterielle Wirkung, kann von einem Freisetzungsmechanismus ausgegangen werden.

### 8.1.4 Dispersionselektrospinnen einer antibakteriellen, fotovernetzbaren Latex

Um ein Herauswaschen der bakterioziden Komponente bei Wasserkontakt zu verhindern, wurden im Folgenden nicht eine antibakterielle Latex und eine fotovernetzbare Latex gemischt, sondern beide Funktionen in einer Latex kombiniert. Dies wurde erreicht, indem MABP, Butylacrylat und C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br in Emulsion copolymerisiert wurden.



**Schema 8:** Synthese der fotovernetzbaren antibakteriellen Dispersionen durch Emulsionscopolymerisation von BA, C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br und MABP

Es wurden Dispersionen mit 5 und 10 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br und je 5 mol% MABP hergestellt. Ein Teil der Dispersionen wurde in gesättigter Natriumchloridlösung ausgefällt und davon je ein <sup>1</sup>H-NMR der Polymere gemessen. Die Zusammensetzung der Polymere wurde ermittelt (Tabelle 21) und entsprach in guter Näherung den theoretisch erwarteten Werten.

**Tabelle 21:** Theoretische und experimentell ermittelte Zusammensetzung der antibakteriellen, fotovernetzbaren Dispersionen

Name	Anteil BA / mol%		Anteil MABP / mol%		Anteil C <sub>12</sub> -DMAEMA-Br / mol%	
	theo	exp	theo	exp	theo	exp
EG240110_1	90	88	5	5	5	7
EG310110_2	85	83	5	7	10	10

Mit steigendem Tensidgehalt nahm der Partikeldurchmesser der Dispersionen von 132 nm bei 5 mol% zu 115 nm bei 10 mol% ab. Der Feststoffgehalt wurde von 23 gew% bei 5 mol% Tensid auf 20 gew.% bei 10 mol% des polymerisierbaren Tensides gesenkt, da es ansonsten zu einer Vergelung der Dispersion kam. Die Glaspunkte der Latexpolymere lagen etwa bei -40 °C. (Tabelle 22)



**Tabelle 22:** Eigenschaften der fotovernetzbaren Dispersionen mit unterschiedlichem Anteil C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br.

Name	Anteil C <sub>12</sub> - DMAEMA-Br /%	T <sub>g</sub> / °C	Partikelgröße / nm	Feststoffgehalt / gew. %	Zetapotenzial / mV
EG240110_1	5	- 41	132	23	37
EG310110_2	10	- 38	115	20	18

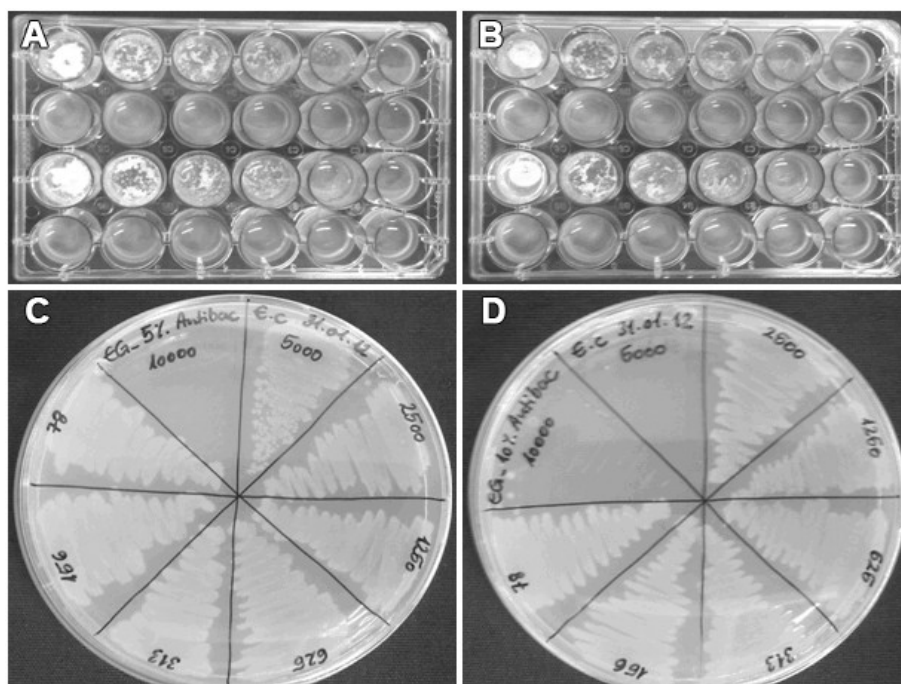
---

Die minimale Hemmkonzentration (MHK) und die minimale bakteriozide Konzentration (MBK) des reinen C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br waren von Kathrin Bubel bestimmt worden (Tabelle 23).

Die MHK ist die geringste Konzentration, bei der keine Vermehrung der Bakterien mehr stattfindet. Die MBK ist die geringste Konzentration, bei der es zu einem vollständigen Abtöten der Bakterien kommt. Die MHK ist immer kleiner als die MBK einer Substanz.

Zum Vergleich sollten diese Werte auch für die Dispersionen bestimmt werden. Die Bestimmung der MHK erfolgte, indem Verdünnungsreihen (10000 – 5000 – 2500 – 1250 – 625 – 313 – 156 – 78 – 39 – 20 – 10 – 5 µg/mL) der Dispersion mit Nährmedium hergestellt wurden und diese mit *E. coli* angeimpft wurden. Nach Inkubation der Probe kann anhand von Trübung das Bakterienwachstum beobachtet werden. Jedoch zeigte sich, dass die Dispersion bei Kontakt mit dem Nährmedium ausflockte. Dies erschwerte eine Beurteilung der Trübung durch Bakterienwachstum (Abbildung 72). Daher konnte die MHK nicht bestimmt werden.

Die Bestimmung der MBK erfolgte durch Ausplattieren einer kleinen Menge der bei der Bestimmung der MHK eingesetzten Probe, um die Anwesenheit lebender Bakterien zu überprüfen. Üblicherweise werden diejenigen Proben gewählt, bei denen kein Bakteriumwachstum auftrat. Da das bei den Dispersionen nicht nachweisbar war, wurden die Proben mit Konzentration von 10000-78 µg/mL ausplattiert.



**Abbildung 72:** Bestimmung der MHK und MBK für die Dispersionen mit unterschiedlichen Anteil  $C_{12}$ -DMAEMA-Br

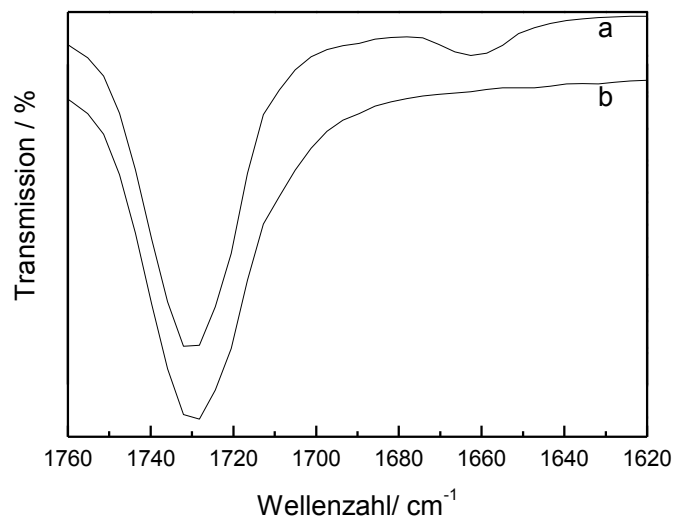
Es ergaben sich für die Dispersionen MBKs von 1 gew.% bei 5 mol%  $C_{12}$ -DMAEMA-Br im Polymer und 0,5 gew.% bei 10 mol%  $C_{12}$ -DMAEMA-Br im Polymer. Umgerechnet auf den  $C_{12}$ -DMAEMA-Br Gehalt in den Dispersionen ergab sich für beide Proben ein MBK von 0,13 gew.%. Dieser Wert lag deutlich oberhalb des Wertes für das freie Monomer. Durch das Einbinden des Monomers wurden dessen Mobilität und somit das Vermögen mit den Bakterien zu interagieren verringert. So lagen die antibakteriellen Funktionen verteilt über die sphärische Oberfläche der Partikel vor. Auch wenn die aufgrund des geringen Glaspunktes weichen Latexpartikel sich zu einem gewissen Maße an der Membran eines Bakteriums „anschieben“ können, ist es sterisch unmöglich, dass alle antibakteriellen Funktionen eines Partikels gleichzeitig mit der Membran eines Bakteriums interagieren.

**Tabelle 23:** MHK und MBK der Dispersionen mit unterschiedlichen Anteil  $C_{12}$ -DMAEMA-Br im Vergleich zu reinem  $C_{12}$ -DMAEMA-Br

Probe	MHK / gew.%	MBK/ gew.%
Reines $C_{12}$ -DMAEMA-Br	0,0025	0,003
Dispersion 1 (entspricht $C_{12}$ -DMAEMA-Br)	-	1(0,13)
Dispersion 2 (entspricht $C_{12}$ -DMAEMA-Br)	-	0,5 (0,13)

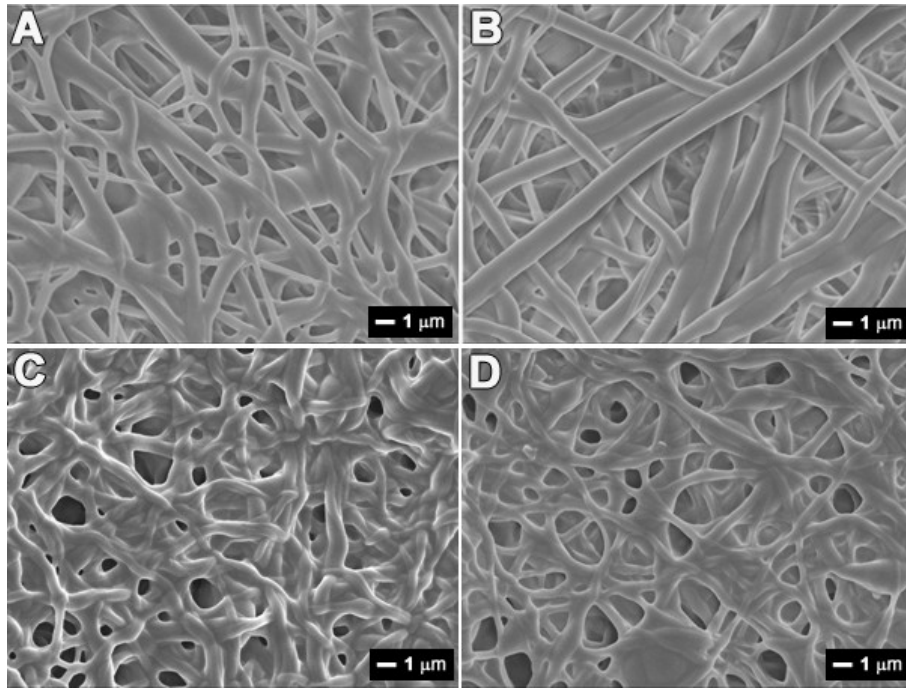
Die Dispersionen wurden mit 60 °C warmer 25 gew.% PVA-Lösung gemischt, wobei ein Verhältnis PVA zu Latexpolymer von 1:4 eingestellt wurde.

Die Elektrospinnformulierungen wurden bei 40 kV mit einem Abstand von 20 cm bei Luftfeuchtigkeiten unter 20% versponnen. Anschließend wurden die Vliese durch UV-Bestrahlung (30 min auf jeder Seite) vernetzt. Der Erfolg der Vernetzung ließ sich durch die vollständige Reduktion des Carbonylsignals der Benzophenoneinheit bei einer Wellenzahl von  $1650\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum nachweisen (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** IR-Spektrum des Faservlieses mit 5 mol%  $C_{12}$ -DAEMA-Br und 5 mol% MABP a) vor und b) nach UV-Vernetzung

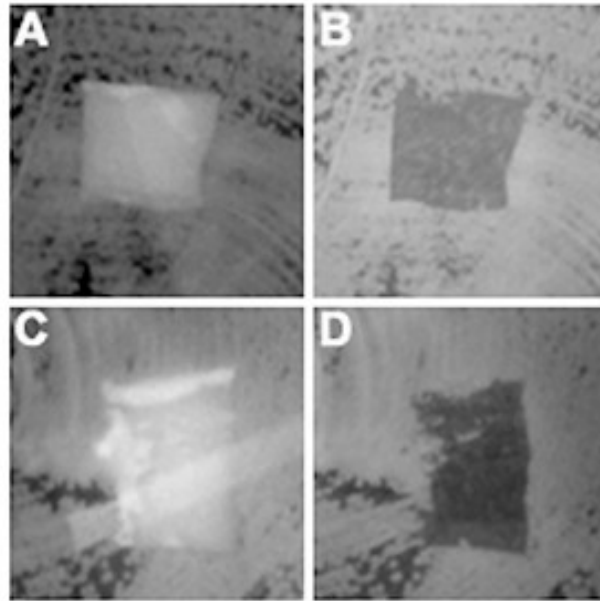
Wie die SEM-Aufnahmen in Abbildung 74 zeigen, änderte sich die Struktur der elektrogesponnenen Fasern durch die Wasserbehandlung nicht. Die Proben, hergestellt aus der Dispersion mit 5 mol%  $C_{12}$ -DMAEMA-Br, zeigten gleichförmige Fasern mit einer leichten Tendenz an den Kontaktstellen zu verschmelzen. Dieses Verschmelzen war bei den Fasern hergestellt aus den Dispersionen mit 10%  $C_{12}$ -DMAEMA-Br stärker ausgeprägt. Eine Ursache könnte sein, dass mit steigendem Gehalt ionischer Gruppen im Polymer ein Verdampfen des Wassers erschwert wurde und die feuchten Fasern an den Kontaktstellen besser verschmolzen, da das stützende PVA durch das Wasser erweichte.



**Abbildung 74:** Oben: Fasern hergestellt aus der Dispersion mit 5 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br A) vor B) nach UV-Vernetzung und Wasserbehandlung. Unten: Fasern hergestellt aus der Dispersion mit 10 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br C) vor D) nach UV-Vernetzung und Wasserbehandlung.

Die Fasern die 10% C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br enthalten wurden auf ihre antibakteriellen Oberflächeneigenschaften vor und nach Wasserbehandlung getestet. Zunächst wurde daher eine Probe der Vliese einem Agardiffusionstest unterzogen. Dabei zeigte sich kein Bakterienwachstum unterhalb der Probe. Auch bildete sich kein Hemmhof um die Fasermatte (Abbildung 75). Ein Abstrich des Nährmediums unterhalb der Probe wurde genommen und ausplattiert, dabei zeigte sich die Anwesenheit lebender Bakterien.

Die antibakterielle Wirkung wurde quantifiziert, indem die Probe nach Agardiffusionstest in einer Phosphatpufferlösung gewaschen wurde. Die Menge an lebenden Bakterien in der Lösung wurde mit der Menge an lebenden Bakterien in einer nicht antibakteriellen Vergleichsprobe mit ähnlicher Oberflächenstruktur verglichen. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe der Waschlösung hergestellt und die Zahl lebender Bakterien in den Proben durch Auszählen der gebildeten Bakterienkolonien bestimmt. Die durchschnittliche Bakterienreduktion der Fasermatten war 88% vor Wasserbehandlung und 85% danach. Die Fasermatten zeigten also einen antibakteriellen Effekt.



**Abbildung 75:** Test der antibakteriellen Eigenschaften der Dispersion mit 10 mol% C<sub>12</sub>-DMEMA-Br. Obere Reihe: Agardiffusionstest des Vlieses vor Wasserbehandlung A) mit Probe B) nach Entfernung der Probe. Untere Reihe: Agardiffusionstest des Vlieses nach Wasserbehandlung C) mit Probe D) nach Entfernung der Probe.

Die antibakterielle Wirkung der fotovernetzten Fasermatten ist deutlich geringer als die der wasserlabilen Fasern hergestellt von Kathrin Bubel, die nicht nur eine Bakterienreduktion, sondern auch ein Abtöten der Bakterien bewirkten. Auch der Einsatz einer deutlich größeren Menge an antibakteriellen Wirkstoff konnte daran nichts ändern. Es kann als davon ausgegangen werden, dass die gute antibakterielle Wirkung der nicht vernetzten Fasermatten auf einem Freisetzungsmechanismus und nicht auf einen Kontaktmechanismus beruhen. Beruht die antibakterielle Wirkung lediglich auf einen Kontaktmechanismus mit oberflächengebundenen Gruppen, reduziert sich die Effektivität, da die wirkenden Funktionen ihre Mobilität einbüßten und das Einbinden des Monomers in den Partikeln und Fasern einen Teil Gruppen sterisch an der Interaktion mit Bakterienoberflächen hinderten.<sup>103</sup> Eine weitere Erhöhung des antibakteriellen Wirkstoffanteiles ist aufgrund der Gelbildung der Dispersionen nicht möglich.

## **8.2 Dispersionsfasern als Template für Layer-by-Layer-Prozesse**

### **8.2.1 Hintergründe**

Die Arbeiten zu der antibakteriellen Ausrüstung der mittels Dispersionselektrospinnen hergestellten Fasern bestätigten, dass die Oberflächeneigenschaften der Fasern denen der eingesetzten Partikel entsprechen. Dies weckt natürlich das Interesse daran, weitere Oberflächeneigenschaften auf den Fasern anzubringen.

Interessant ist es die Fasern mit ionischen Gruppen zu versehen; dies erlaubt es die Fasern als Template in „Layer-by-Layer“-Prozessen einzusetzen.

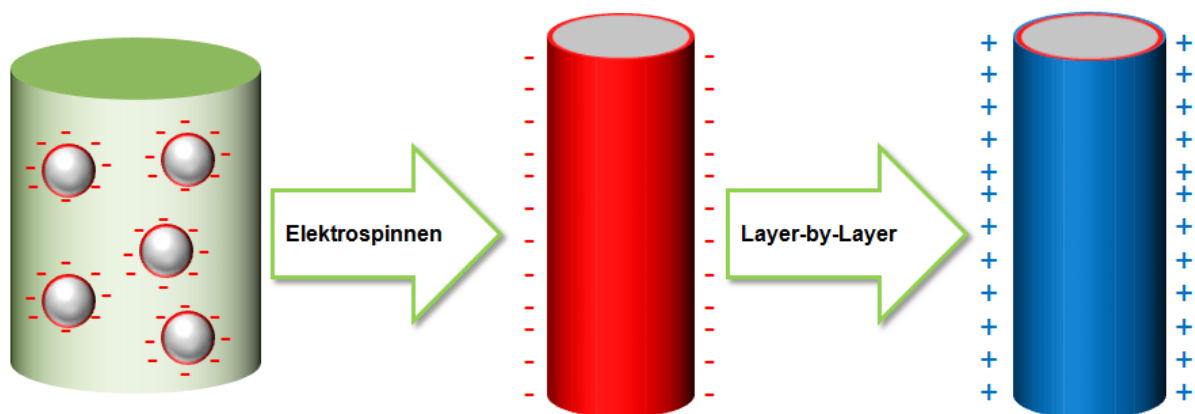
Im Layer-by-Layer-Prozess werden ultradünne Schichten eines geladenen Materials auf Oberflächen mit entgegengesetzter Ladung durch elektrostatische Wechselwirkungen aufgetragen. Werden bei diesem Prozess mehrfach geladene Moleküle eingesetzt, wird dabei die Ladung der Oberfläche umgekehrt. So können stufenweise Mehrfachsichten entgegengesetzt geladener Materialien auf einer Oberfläche abgeschieden werden.<sup>104</sup> Die Beschichtung der Oberflächen erfolgt dabei durch Eintauchen oder Besprühen mit einer Lösung oder Dispersion des Beschichtungsmaterials.

Da Layer-by-Layer-Beschichtungen problemlos auch auf komplexen Strukturen durchgeführt werden können,<sup>105-108</sup> sind elektrogesponnene Fasern mit einem großen Oberfläche-zu-Masse-Verhältnis und komplexer Struktur als Substrate von großem Interesse. Elektrogesponnene Fasern wurden mit einer Vielzahl von Materialien, wie Polyelektrolyten,<sup>109-113</sup> DNA,<sup>109</sup> Kohlenstoff Nanoröhrchen<sup>114</sup> und anorganische Nanopartikeln beschichtet.<sup>109,115,116</sup> Die beschichteten Fasern wurden für verschiedene Anwendungen wie Wirkstofffreisetzung,<sup>117</sup> chemischen und biologischen Schutz,<sup>111</sup> als Biosensoren<sup>110</sup> oder in der Katalyse eingesetzt.<sup>115</sup>

### **8.2.2 Konzept**

Um durch „Green Electrospinning“ Fasern mit kovalent gebundenen Oberflächenladungen zu gewinnen, müssen zunächst Dispersionen von Polymeren, die ionische Gruppen enthalten, gewonnen werden. Wie in Abbildung 76 dargestellt werden diese dann zusammen mit einem wasserlöslichen Polymer versponnen, welches nach dem Elektrospinnprozess durch Wasserbehandlung aus den Fasern

entfernt wird. Es ist bekannt, dass die Abstoßung von Partikeln mit gleichnamigen Oberflächenladungen, dazu führen kann, dass die Fasern bei Wasserbehandlung disintegrieren.<sup>54</sup> Daher ist eine ausreichende Stabilisierung der Fasern z. B. durch Vernetzung von großer Bedeutung. Die so gewonnenen Fasern können dann als Substrate im Layer-by-Layer-Prozess eingesetzt werden.



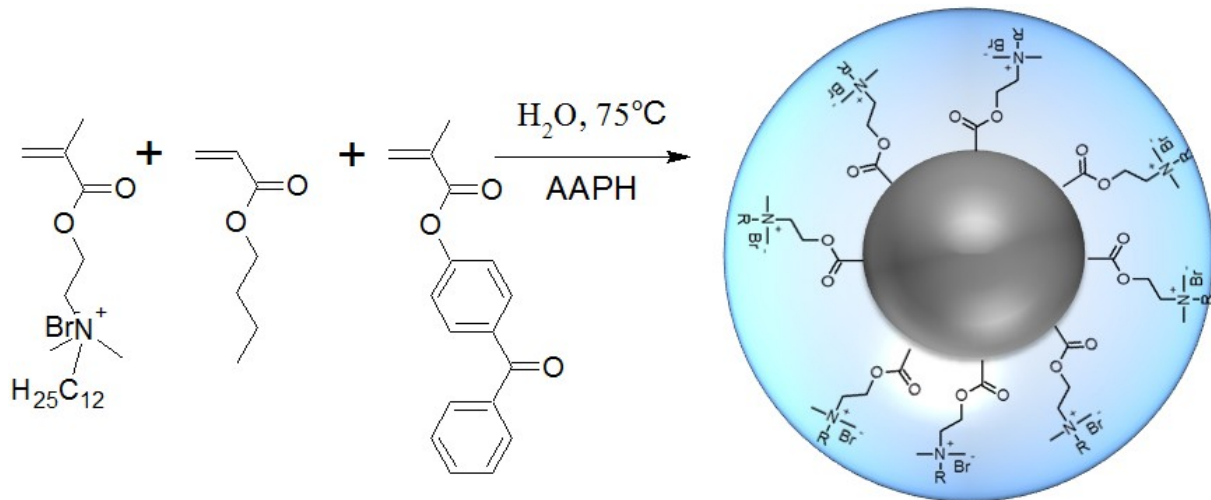
**Abbildung 76:** Konzept zur Herstellung von Templatfasern für Layer-by-Layer- Prozesse durch Dispersionselektrospinnen

## 8.2.3 Ergebnisse und Diskussion

### 8.2.3.1 *Dispersionen*

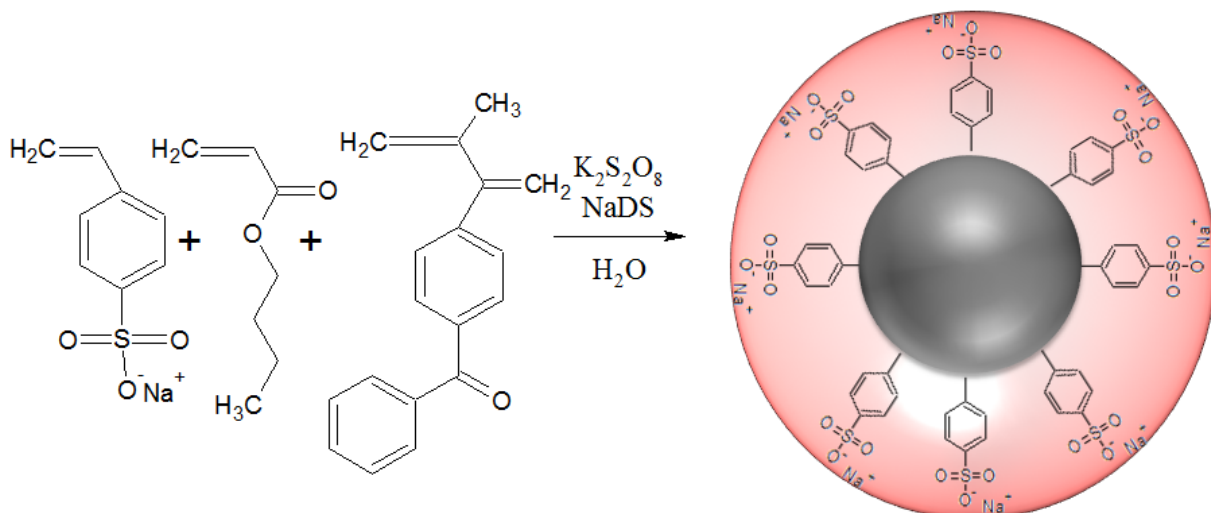
Um Dispersionen von fotovernetzbaren Polymeren mit ionischen Gruppen zu erhalten, wurden ionische Comonomere als Tenside bei der Emulsionspolymerisation von Butylacrylat mit MABP eingesetzt.

Als Dispersion kationisch oberflächengeladener Partikel wurde die bereits in Abschnitt 8.1.4 vorgestellte Dispersion bestehend aus 90 mol% Butylacrylat, 5 mol% MABP und 5 mol% of C<sub>12</sub>-(DMAEMA)-Br, welches als Tensid und Comonomer diente, eingesetzt.



**Schema 9:** Herstellung der Dispersion kationisch oberflächengeladener Partikel durch Emulsionscopolymerisation von MABP, BA und C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br

Als anionisches Comonomer wurde Natriumstyrolsulfonat eingesetzt. Auch dieses ist wie C<sub>12</sub>-(DMAEMA)-Br in der Lage die Polymerdispersion durch elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander zu stabilisieren.<sup>118</sup> So konnten bei Einsatz des NaSS als Comonomer ohne Einsatz eines Tensides zwar stabile Dispersionen erhalten werden, diese wiesen Partikeldurchmesser von rund 500 nm auf. Daher konnten diese Dispersionen nicht im Dispersionselektrospinnen eingesetzt werden, da hier die Durchmesser kleiner als 150 nm sein müssen, um kompakte Fasern dicht gepackter Partikel zu erhalten.<sup>54</sup> Um die Partikelgröße zu steuern, wurde daher zusätzlich Natriumdodecylsulfat als Hilfstensid eingesetzt. Die anionisch oberflächengeladene Dispersion wurde durch Emulsionspolymerisation von 90 mol% Butylacrylat, 5 mol% MABP und 5 mol% NaSS hergestellt. Als Initiator diente Kaliumperoxodisulfat.



**Schema 10:** Herstellung der Dispersion anionisch oberflächengeladener Partikel durch Emulsionscopolymerisation von MABP, BA und NaSS



Die Polymere hatten einen Glaspunkt von ca. -40 °C. Die Partikeldurchmesser lagen bei 132 nm für die kationische und 99 nm für die anionische Dispersion und passten somit in den für das Dispersionselektrospinnen idealen Bereich von weniger als 150 nm. Das Zetapotenzial der anionischen Dispersion lag bei -46 mV, dass der kationischen bei 37 mV. Die Werte der Dispersionen sind in Tabelle 24 gegenübergestellt.

**Tabelle 24** Eigenschaften der anionischen Dispersion EG261011\_1 und der kationischen Dispersion

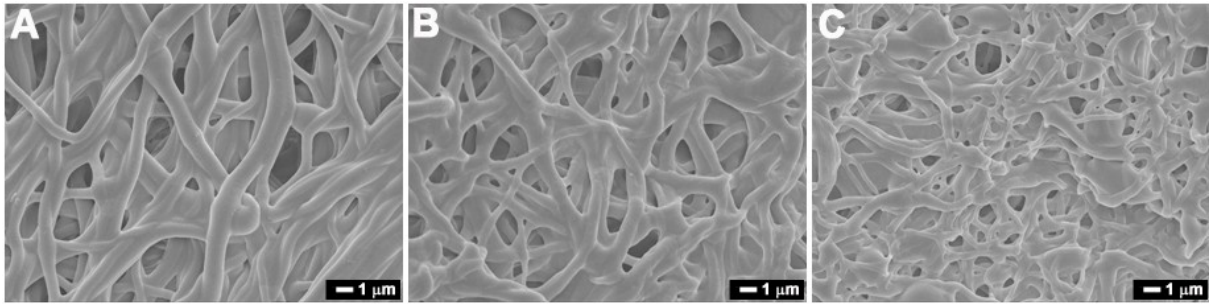
Name	Feststoffgehalt/ gew. %	Zetapotenzial / mV	Partikelgröße / nm	T <sub>g</sub> / °C
EG271011_1 (kationisch)	23	37	132	- 41
EG261011_1 (anionisch)	24	-46	99	- 39

#### 8.2.3.2 Elektrospinnen

Die Dispersionen wurden mit einer wässrigen PVA-Lösung mit einer Konzentration von 25 gew.% gemischt. Dabei wurde ein Verhältnis PVA zu Dispersionspolymer von 1:4 eingestellt. Die Dispersionen wurden versponnen. Neben den Vliesen bestehend aus einem Fasertyp wurden durch paralleles Elektrospinnen zweier unterschiedlicher Elektrospinnformulierungen auch Vliese hergestellt, die aus einer Mischung von anionischen und kationischen Fasern bestehen.

Nach dem Elektrospinnen wurden die Vliese durch 30 min UV-Bestrahlung vernetzt und anschließend für eine Stunde bei 60 °C in Wasser behandelt.

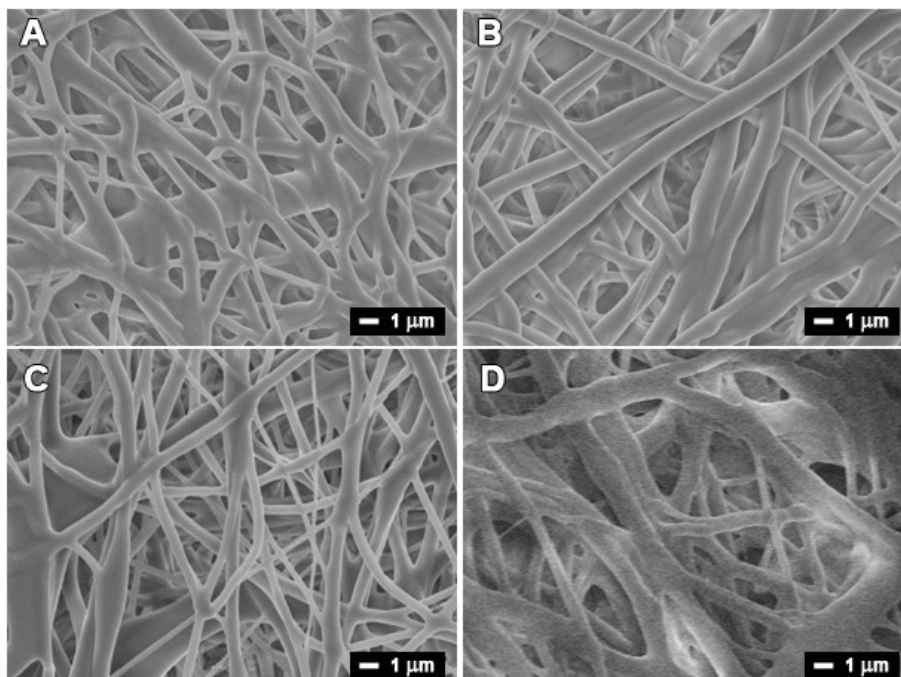
SEM-Aufnahmen zeigten, dass die so erhaltenen Fasern glatt und ohne sichtbare Partikelstruktur vorlagen. Trotz des Glaspunktes, der rund 60 °C unter der Verarbeitungstemperatur lag, zeigten die Fasern keinerlei Tendenzen nach der Entfernung des Poly(vinylalkohol)s zu verfilmen. Es kam zu keinem ersichtlichen Zerfall der Fasern durch die Wasserbehandlung. (Abbildung 77)



**Abbildung 77:** SEM-Aufnahmen der Faservliese nach UV-Vernetzung und Wasserbehandlung A) anionische Fasern hergestellt aus EG261011\_1 B) kationische Fasern hergestellt aus EG271011\_1 C) Mischfaservlies hergestellt durch paralleles Verspinnen von EG261011\_1 und EG271011\_2

In weiteren Versuchen wurden die Elektrospinnndispersionen auch an einer selbst gebauten Elektrospinnapparatur gesponnen, bei der nicht eine Kanüle, sondern eine durch ein Vorratsbad der Polymerlösung rotierende Scheibe als Elektrode diente. Mit diesem Aufbau können deutlich größere Mengen an Polymerlösung verarbeitet und großflächige Faserproben hergestellt werden.

Die Verarbeitung der Dispersionen in der selbst gebauten Anlage verlief unproblematisch, die Lösung spann bereitwillig bei Abständen von 30 cm und Spannungsdifferenzen von 60 kV. Die Auftragung der Fasern erfolgte dabei gleichmäßig und störungsfrei. Die entstandenen Fasermatten konnten erfolgreich vernetzt werden. Wie in Abbildung 78 gezeigt überstanden die Fasern die nachfolgende Wasserbehandlung nahezu unverändert.

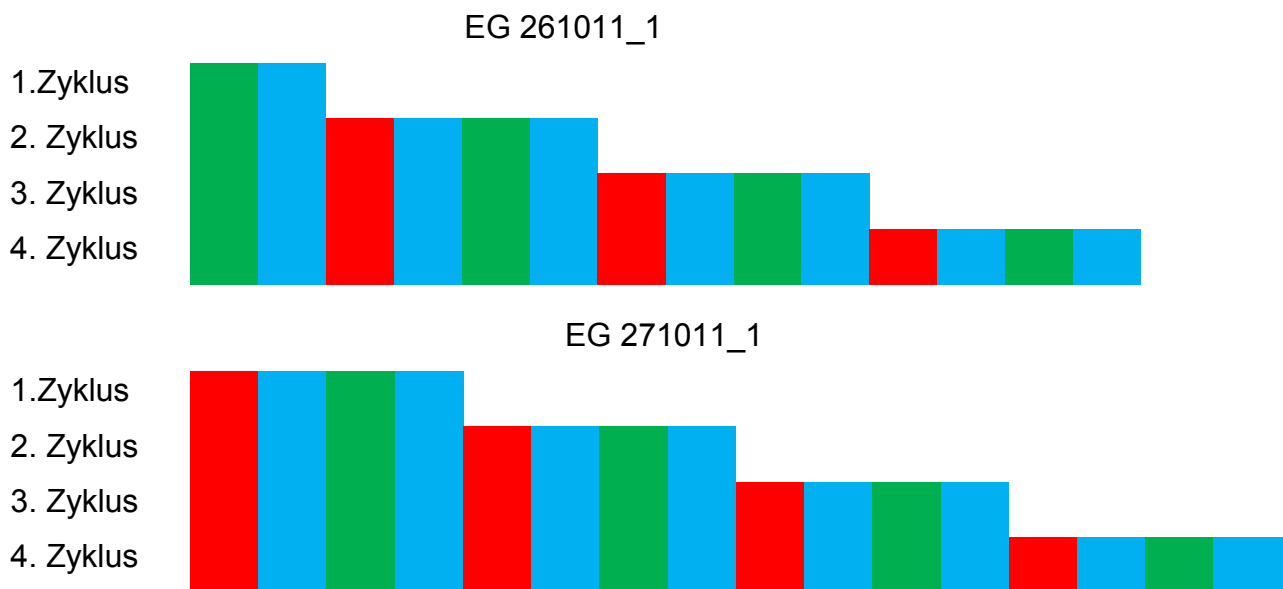
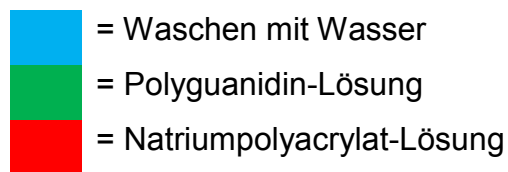


**Abbildung 78** SEM Aufnahmen von A) EG261011\_1 (anionisch) vor Wasserbehandlung B) EG261011\_1 (anionisch) nach Wasserbehandlung C) EG271011\_2 (kationisch) vor Wasserbehandlung D) EG271011\_2 (kationisch) nach Wasserbehandlung

### 8.2.3.3 *Layer-by-Layer-Prozess mit Polyelektrolyten*

Aus einem von Claudia Mattheis hergestelltem antibakteriellen Polyguanidin (PHMcoDEAG) und Natriumpolyacrylat wurde je eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 0,01 mol/L bezogen auf die Repetiereinheit zubereitet. In den folgenden Versuchen wurden an der selbst gebauten Scheibenanlage verarbeitete Proben anionischer und kationischer Fasern eingesetzt.

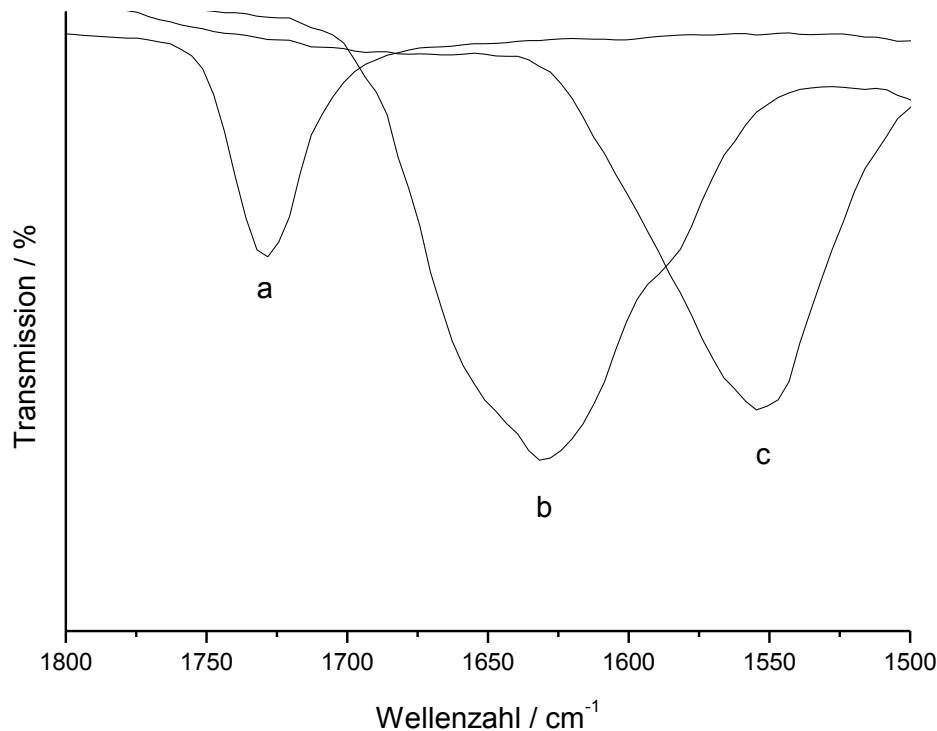
Entsprechend der in Abbildung 79 dargestellten Abfolge wurden die Faservliese jeweils für 30 min in den entsprechenden Polymerlösungen unter vorsichtigem Rühren behandelt. Zwischen den einzelnen Schichten wurden die Proben je 30 min in Wasser gewaschen. Die Zyklen wurden so gestaltet, dass am Ende jede Fasermatte mit einer Schicht des antibakteriellen Polyguanidins versehen wurde, um eine antibakterielle Oberfläche zu gestalten.



**Abbildung 79:** Übersicht über die Layer-by-Layer-Zyklen durchgeführt an EG261011\_1 und EG271011\_1

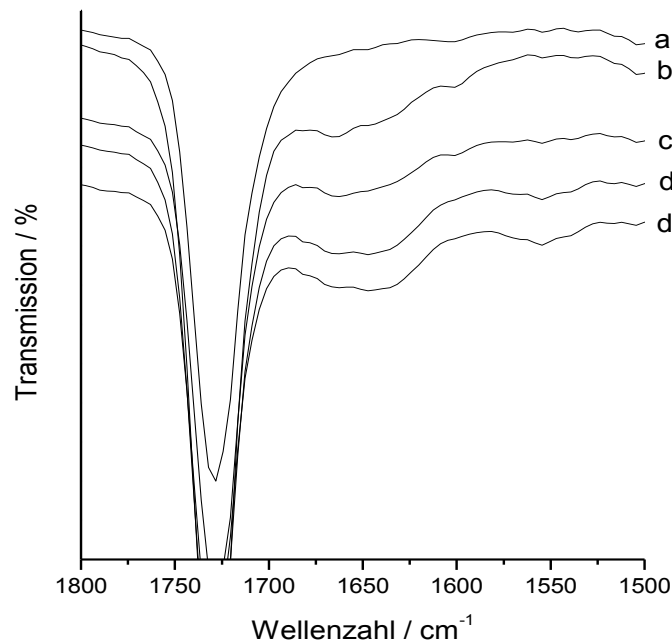
Vergleicht man die in Abbildung 80 dargestellten ATR-IR-Spektren der UV-vernetzten Fasern (anionischen), des Natriumpolyacrylats und des PHMcoDEAG, erkennt man im Bereich der Carbonylbanden für jedes Polymer ein charakteristisches stark

ausgeprägtes Signal. Die C=O–Valenzschwingung der Ester der Fasermatte bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$ , das Signal des PHMcoDEAG bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  und die Carboxylbande des Natriumpolyacrylats bei ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Anhand dieser Banden wurde der Aufbau der Polyelektrolytschichten in den verschiedenen Zyklen verfolgt.

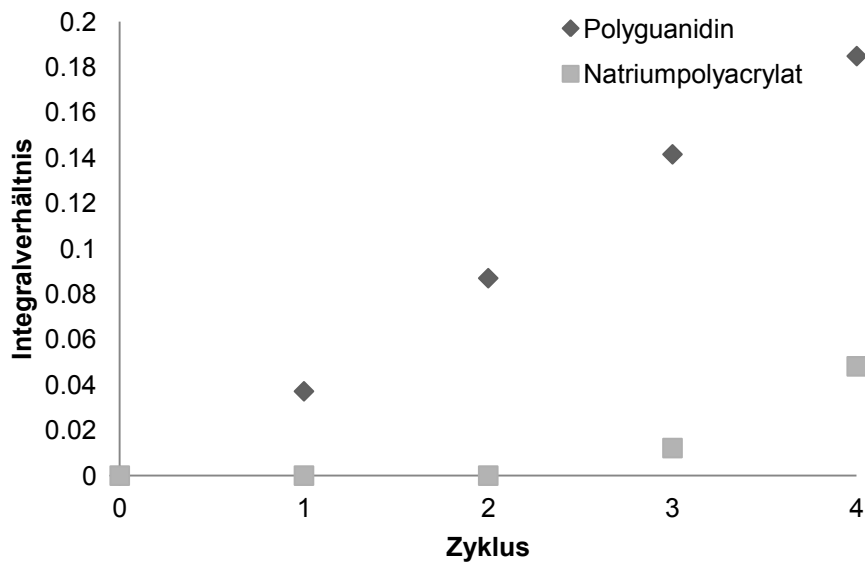


**Abbildung 80:** Auszüge der IR-Spektren von a) EG261011\_1, b) Polyguanidin und c) Natriumpolyacrylat.

Abbildung 81 zeigt die IR-Spektren der anionisch oberflächengeladenen Fasern nach verschiedener Anzahl von Zyklen. Eine Auftragung der Integralverhältnisse des Natriumpolyacrylats bzw. PHMcoDEAG zu purer Matte (Abbildung 82) bestätigt die zunehmende Anlagerung der Polymere mit jeder Schicht. Dabei ist deutlich, dass die Anlagerung des Natriumpolyacrylates weniger stark ausgeprägt ist als die Anlagerung des Polyguanidins.

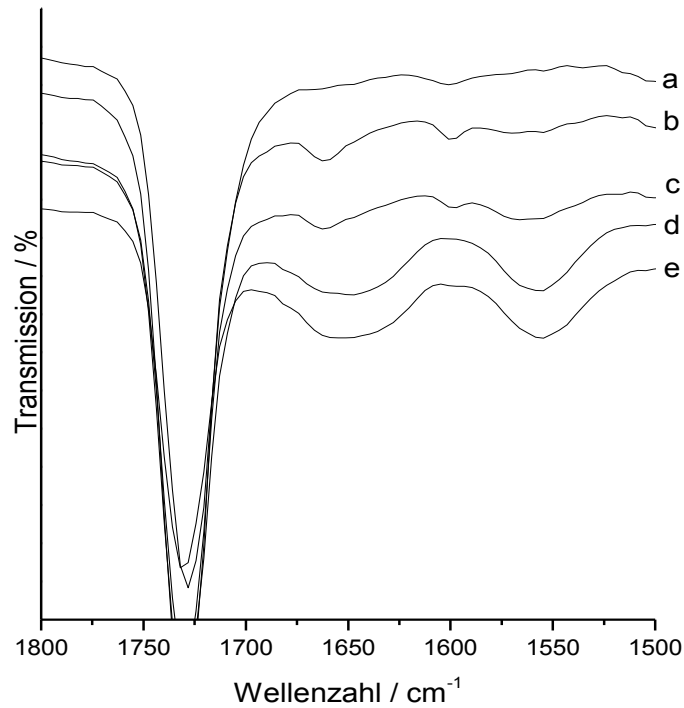


**Abbildung 81:** IR-Spektren von EG261011\_1 a) vor und b) nach einem c) zwei d) drei e) vier Layer-by-Layer-Zyklen

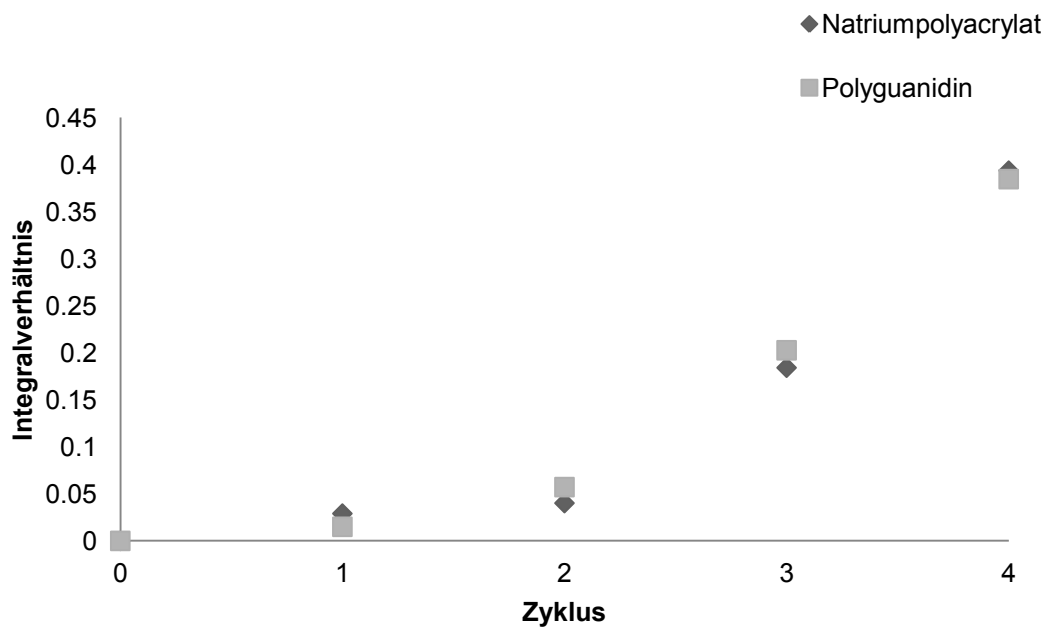


**Abbildung 82:** Auftragung der Integralverhältnisse des Natriumpolyacrylates und PHMcoDEAG gegen die Layer-by-Layer-Zyklenzahl von EG261011 1

Abbildung 83 zeigt die IR-Spektren der kationischen Fasermatte nach verschiedener Anzahl von Zyklen. Abbildung 84 zeigt die Auftragung der Integralverhältnisse des Natriumpolyacrylats bzw. PHMcoDEAG zu purer Matte gegen die Zyklenzahl.



**Abbildung 83:** IR-Spektren von EG271011\_2 a) vor und nach b) einem c) zwei d) drei e) vier Layer-by-Layer-Zyklen

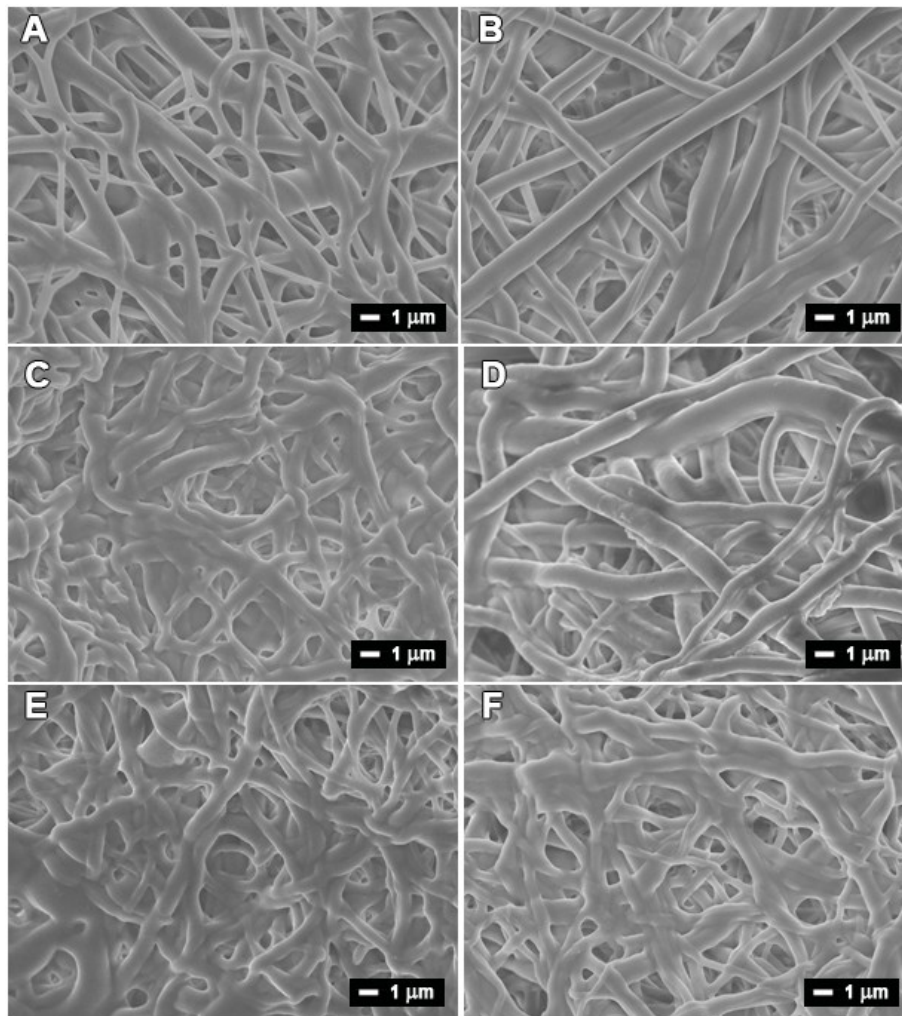


**Abbildung 84:** Auftragung der Integralverhältnisse des Natriumpolyacrylates und PHMcoDEAG gegen die Layer-by-Layer-Zyklenzahl von EG271011 1

Es zeigt sich, dass die kationisch ausgestattete Fasermatte eine bessere Anlagerung der beiden Polymere aufweist. Ursache könnte neben einer anderen Faserstruktur

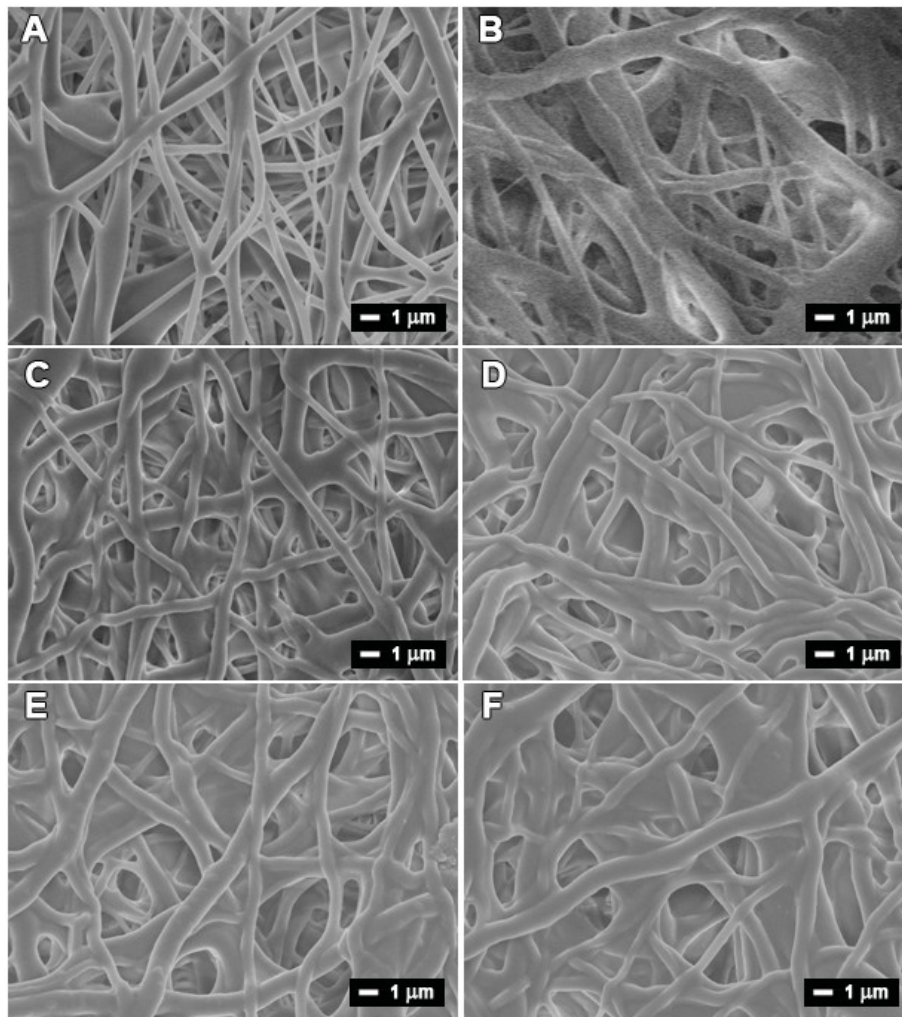
auch sein, dass die NaSS-Einheiten protonierbar sind und im Gegensatz zu dem quarternisierten DMAEMA die Zahl der ionischen Gruppen durch den pH – Wert stark beeinflusst werden kann.

Der Einfluss der Behandlung auf die Faserstruktur kann in Abbildung 85 und Abbildung 86 nachverfolgt werden. Deutlich ist zu erkennen, wie sich schon nach einem Zyklus die Faserstruktur ändert. Die Fasern „kleben“ nun an den Kontaktstellen aneinander. Mit steigender Zahl an Zyklen ist ein zunehmend ausgeprägter Film zu erkennen, der sich über die Fasern legt. Dieser befindet sich nicht nur auf den Fasern, sondern spannt sich auch zwischen den Fasern, speziell an den Kreuzungs- und Kontaktpunkten. Dabei bleibt jedoch immer noch die grundlegende Faserstruktur bestehen.



**Abbildung 85** SEM-Aufnahmen von Fasern hergestellt aus EG261011\_1 A) vor Wasserbehandlung B) nach Wasserbehandlung C) nach 1.Zyklus D) nach 2. Zyklus E) nach 3. Zyklus F) nach 4. Zyklus



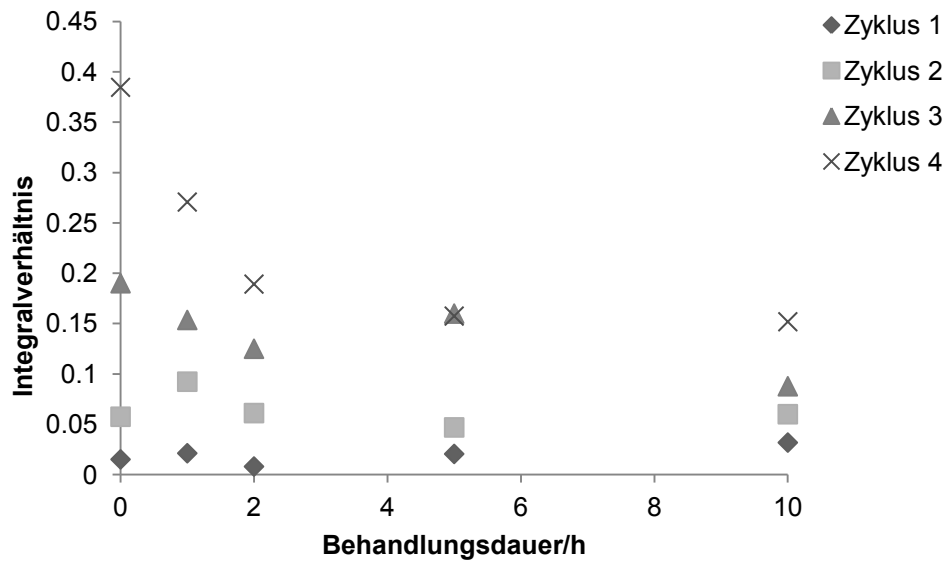


**Abbildung 86:** SEM-Aufnahmen von Fasern hergestellt aus EG271011\_1 A) vor Wasserbehandlung B) nach Wasserbehandlung C) nach 1. Zyklus D) nach 2. Zyklus E) nach 3. Zyklus F) nach 4. Zyklus

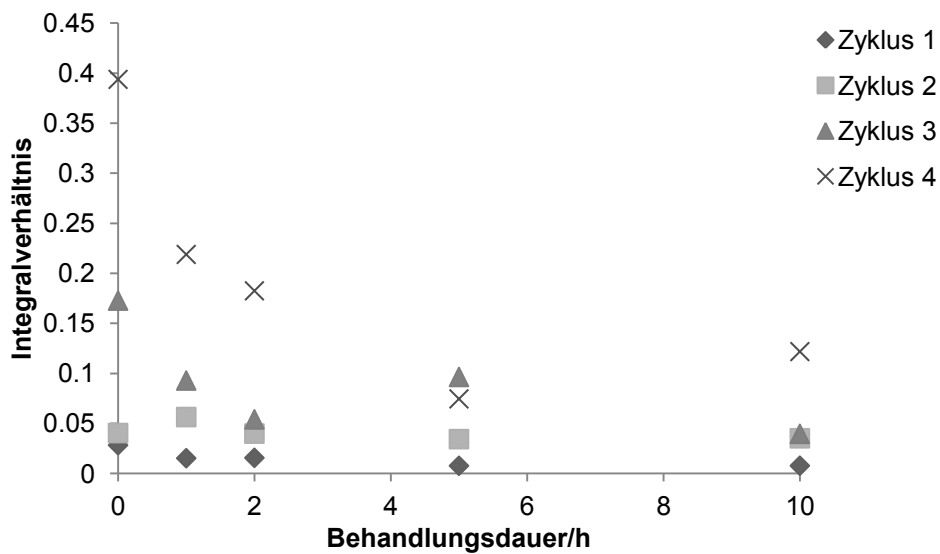
Um die Beständigkeit der Beschichtung zu überprüfen, wurden die Vliese nach jeder Zyklenzahl einer Wasserbehandlung unterzogen. Nach unterschiedlichen Zeiten wurden die Proben entnommen und nach Trocknung mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Während der Wasserbehandlung nimmt bei allen Proben die Signalstärke sowohl für das Natriumpolyacrylate als auch das Polyguanidins ab. Die stärkste Abnahme erfolgt innerhalb der ersten zwei Stunden, danach bleiben die Werte weitestgehend konstant. Die Proben, die mit 3 oder 4 Zyklen behandelt wurden, zeigten eine relativ stärkere Abnahme der Polyelektrolytsignale als die Proben der mit 1 oder 2 Beschichtungszyklen. Tatsächlich scheinen im Falle der kationischen Fasern (Abbildung 87, Abbildung 88) die Werte über die gesamte Behandlungsdauer nahezu konstant zu bleiben. Mit steigender Zyklenzahl und somit Schichtdicke scheint die Beständigkeit der Schichten abzunehmen.

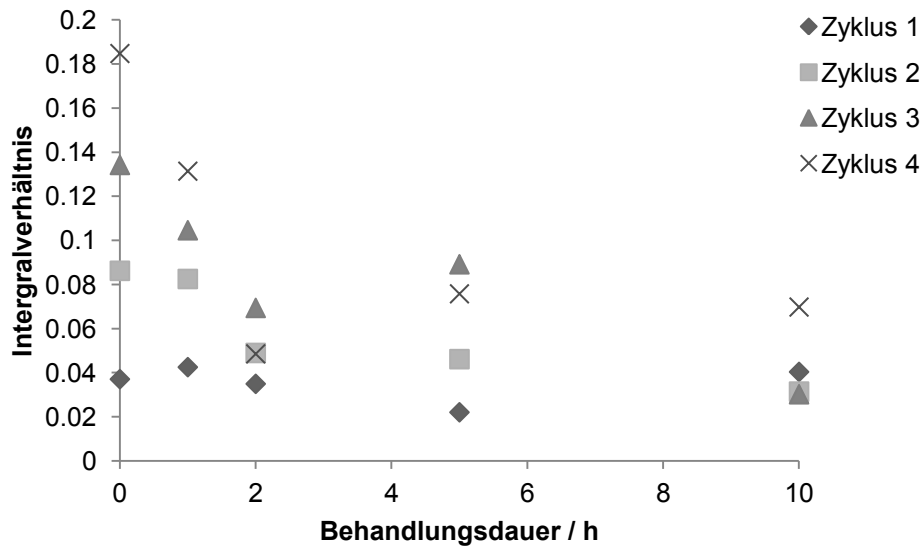




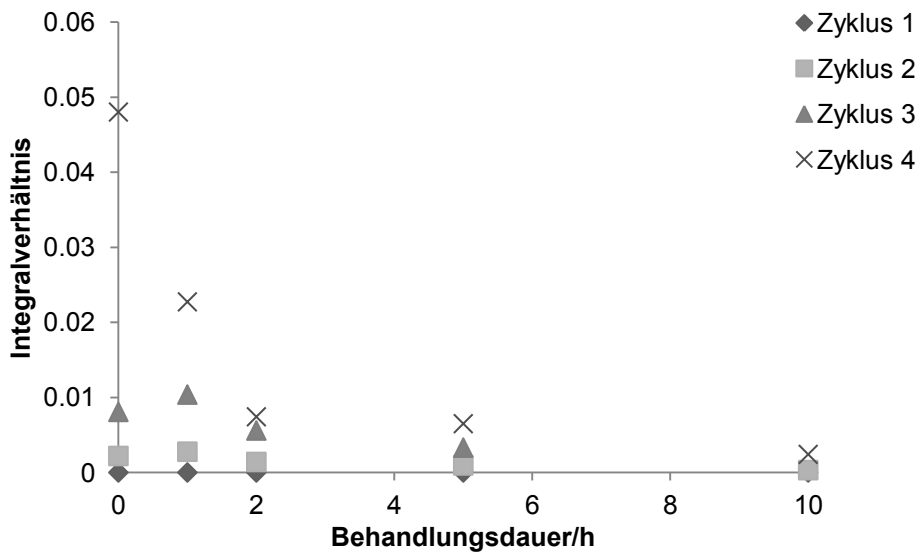
**Abbildung 87:** Änderung des Integralverhältnisses des Signal des PHMcoDEAG bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  und der C=O-Valenzschwingung der Ester der Fasermatte bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  mit der Behandlungsdauer für die kationischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl.



**Abbildung 88:** Änderung des Integralverhältnisses des Signal der Carboxylbande des Natriumpolyacrylats bei ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$  und der C=O-Valenzschwingung der Ester der Fasermatte bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  mit der Behandlungsdauer für die Kationischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl.



**Abbildung 89:** Änderung des Integralverhältnisses des Signal des PHMcoDEAG bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  und der  $\text{C=O}$ -Valenzschwingung der Ester der Fasermatte bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  mit der Behandlungsdauer für die anionischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl.

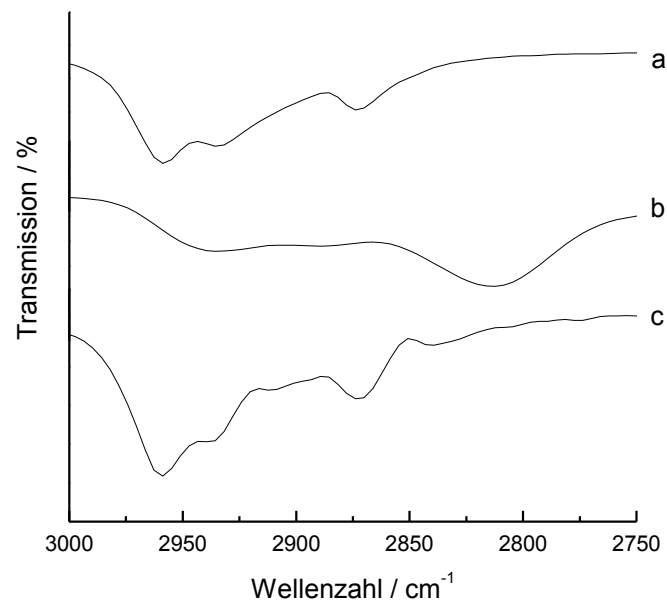


**Abbildung 90:** Änderung des Integralverhältnisses des Signal der Carboxylbande des Natriumpolyacrylats bei ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$  und der  $\text{C=O}$ -Valenzschwingung der Ester der Fasermatte bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  mit der Behandlungsdauer für die anionischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl.

Ein weiteres eingesetztes Polyelektrolyt war Poly(ethylenimin) (PEI). Dieses liegt im ungelösten Zustand ungeladen vor, wird aber bei Lösen in Wasser aufgrund seiner hohen Basizität protoniert. Interessant ist hier die Möglichkeit, ein Polymer auf die Fasern aufzubringen, welches aufgrund seiner Stickstoffatome gut dazu geeignet ist, Metalle zu binden.

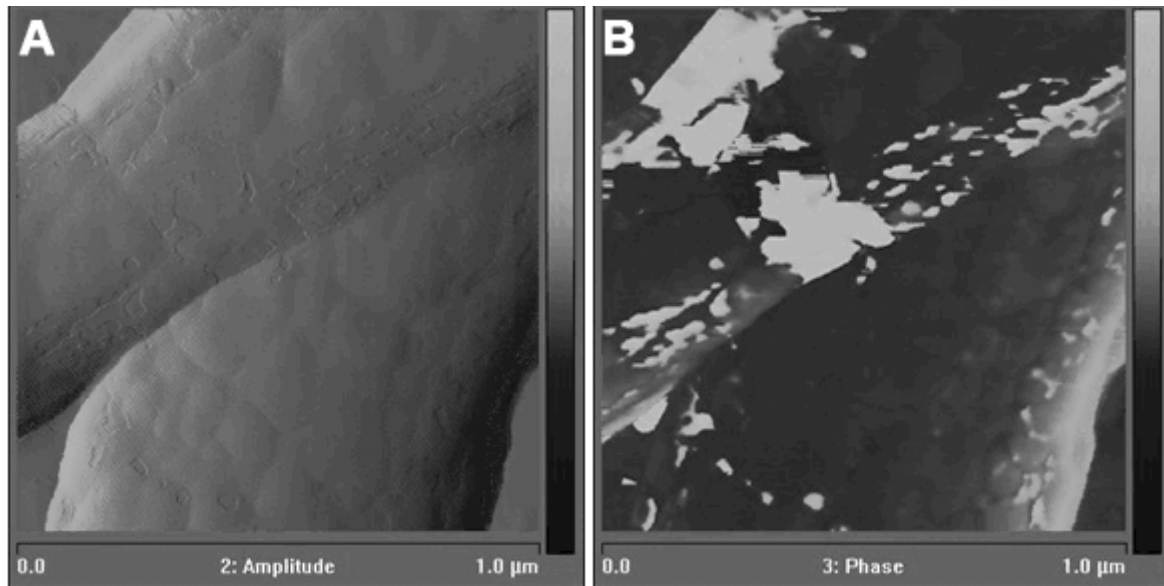
Die Beschichtung der anionischen Fasern mit PEI erfolgte auch hier, indem die Fasern in eine wässrige Lösung des Polyelektrolyten mit einer Konzentration von 0,1 mol Repetiereinheiten pro L für 30 min behandelt und anschließend mit Wasser gewaschen worden waren.

Die Beschichtung der Fasern mit PEI konnte via IR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 91).



**Abbildung 91** Auszüge der IR-Spektren a) des unbehandelten Vlieses hergestellt aus EG261011\_1 (anionisch) b) den Polyelektrolyt PEI c) den mit den Polyelektrolyten bedeckten Faservlies

AFM-Aufnahmen der beschichteten Fasern zeigten die Struktur der Beschichtung. In der Amplitude können leicht erhobene Regionen auf den Fasern gezeigt werden. Im Phasenmodus ist der starke Kontrast zwischen den Regionen ersichtlich (Abbildung 92). Die Beschichtung der Fasern erfolgte - zumindest in einem Zyklus - nicht deckend.

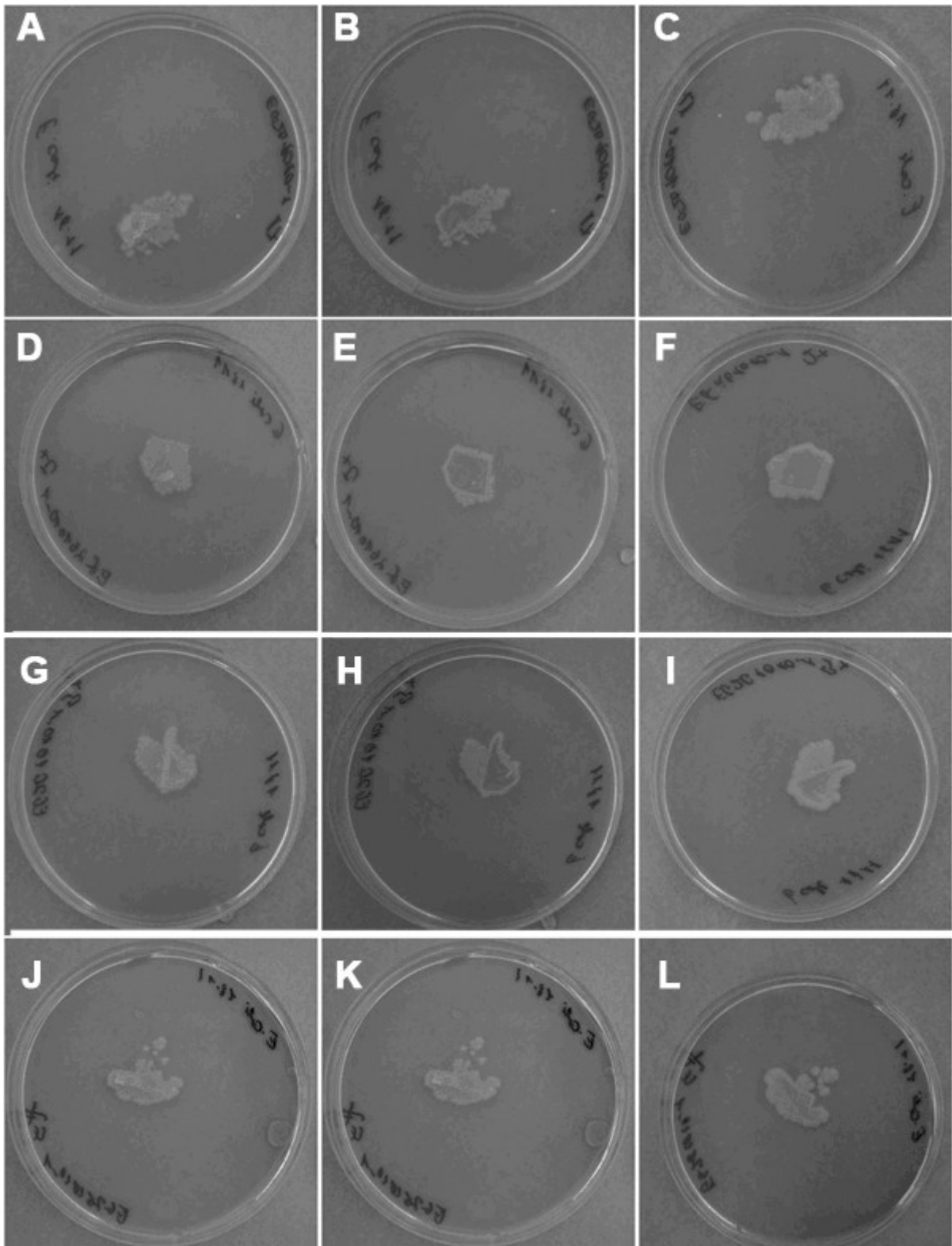


**Abbildung 92:** AFM Aufnahme der Fasern hergestellt aus EG261011\_1 nach Beschichtung mit PEI  
A) Amplitude B) Phasenmodus

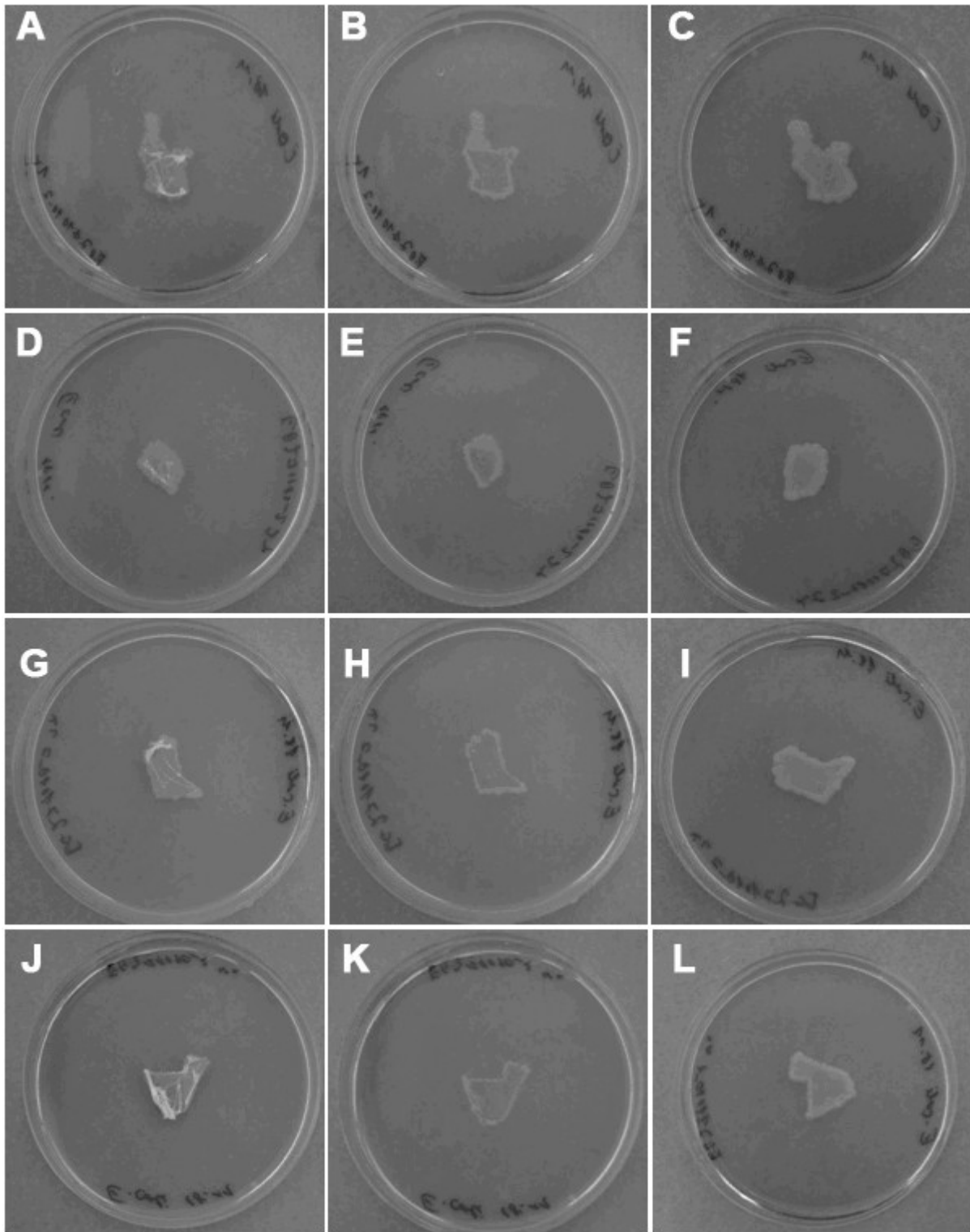
Die antibakteriellen Eigenschaften der mit verschiedenen Zyklen Polyguanidin beschichteten Fasern wurden untersucht. Dazu wurden die Proben zunächst mit Bakteriendispersion besprüht und dann auf eine Agarplatte ausgelegt und inkubiert. Danach wurde das Bakterienwachstum unter der Matte betrachtet. Fand kein Wachstum statt, um zu überprüfen, ob es zu einem Abtöten der Bakterien oder lediglich zu einer Hemmung des Wachstums kam, die Platten nach Entfernung der Probe erneut inkubiert.

Da die Bakteriendispersion nach dem Aufsprühen aus den feuchten Matten zu einem gewissen Maße herausläuft, bilden sich bei dem ersten Inkubieren, auch bei Wachstumshemmung bei Probenkontakt ein bewachsener Bakterienhof um die Fasermatte. Daran, dass dieser Hof bei allen Proben bis direkt an die Fasermatte heranwuchs, war ersichtlich, dass es zu keinem Austritt des antibakteriellen Materials kam.

Bei allen Proben kam es unter der Matte zu einem stark reduzierten Bakterienwachstum. Bei erneutem Inkubieren zeigte sich, dass es keinesfalls zu einem Abtöten der Bakterien kam (Abbildung 93 und Abbildung 94).



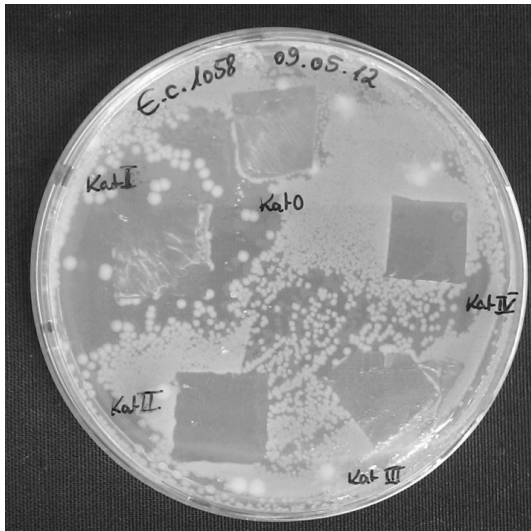
**Abbildung 93:** Test der Oberflächenaktivität von EG261011\_1: nach 1. Zyklus A) mit aufliegender Probe B) nach Entfernung der Probe C) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation; nach 2. Zyklus D) mit aufliegender Probe E) nach Entfernung der Probe F) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation; nach 3. Zyklus G) mit aufliegender Probe H) nach Entfernung der Probe I) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation; nach 4. Zyklus J) mit aufliegender Probe K) nach Entfernung der Probe L) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation



**Abbildung 94:** Test der Oberflächenaktivität von EG271011\_1: nach 1. Zyklus A) mit aufliegender Probe B) nach Entfernung der Probe C) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation; nach 2. Zyklus D) mit aufliegender Probe E) nach Entfernung der Probe F) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation; nach 3. Zyklus G) mit aufliegender Probe H) nach Entfernung der Probe I) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation; nach 4. Zyklus J) mit aufliegender Probe K) nach Entfernung der Probe L) nach Entfernung der Probe und erneuter Inkubation

Um den Einfluss der Zyklenzahl auf die antibakteriellen Eigenschaften der Vliese zu quantifizieren, wurde für die Proben die Bakterienreduktion an den gramnegativen *E. coli* und dem grampositiven *B. subtilis* ermittelt. Dabei wurde zunächst ein Kirby-Bauer-Test durchgeführt, von der Agarplatte unterhalb der Probe wurde nach Inkubation ein Ösenausstrich vorgenommen, um qualitativ auf lebende Bakterien zu prüfen. Um die Bakterienreduktion zu bestimmen, wurden die Vliese nach dem Kirby-Bauer-Test mit Pufferlösung gewaschen und die Zahl lebender Bakterien in der Pufferlösung bestimmt.

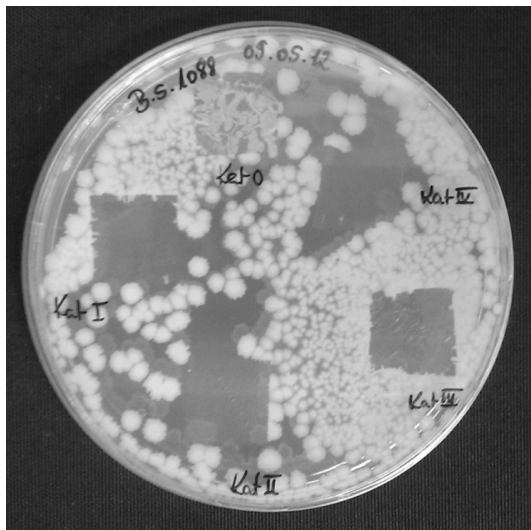
Wie in Abbildung 95 und Abbildung 97 zu erkennen, zeigt sich bei den beschichteten kationischen Fasermatten kein Bakterienwachstum unterhalb der Probe. Wohingegen sich unterhalb der unbeschichteten Probe (Kat 0) einige Bakterienkolonien bildeten. Besonders deutlich ist dies bei *B. subtilis* zu erkennen (Abbildung 97). Der Ösenausstrich zeigt für beide Bakterienarten lebende Bakterien unterhalb der Faservliese (Abbildung 96 und Abbildung 98). Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Zyklenzahl die Dichte an Bakterienkolonien abnimmt.



**Abbildung 95:** Inkubierte Agarplatte nach Kirby-Bauer-Test mit *E. coli* an den kationischen Fasermatten nach Entfernung der Proben.



**Abbildung 96:** Inkubierte Agarplatte des Ösenastriches nach Kirby-Bauer-Test mit *E. coli* an den kationischen Fasermatten.



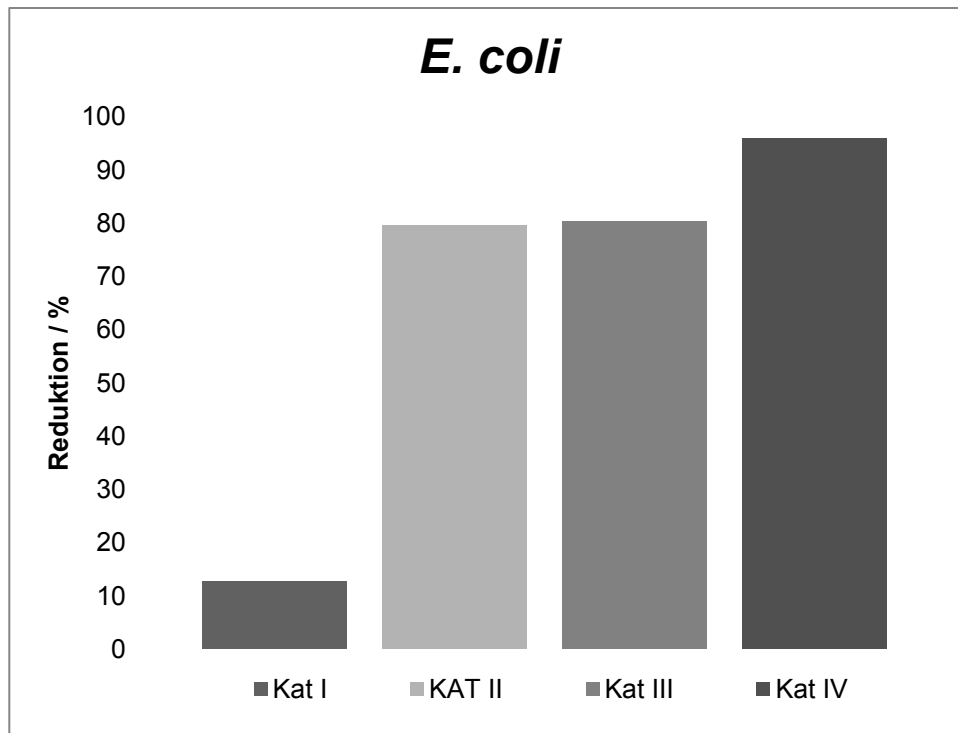
**Abbildung 97:** Inkubierte Agarplatte nach Kirby-Bauer-Test mit *B. subtilis* an den kationischen Fasermatten nach Entfernung der Proben.



**Abbildung 98:** Inkubierte Agarplatte des Ösenastriches nach Kirby-Bauer-Test mit *E. coli* an den kationischen Fasermatten.

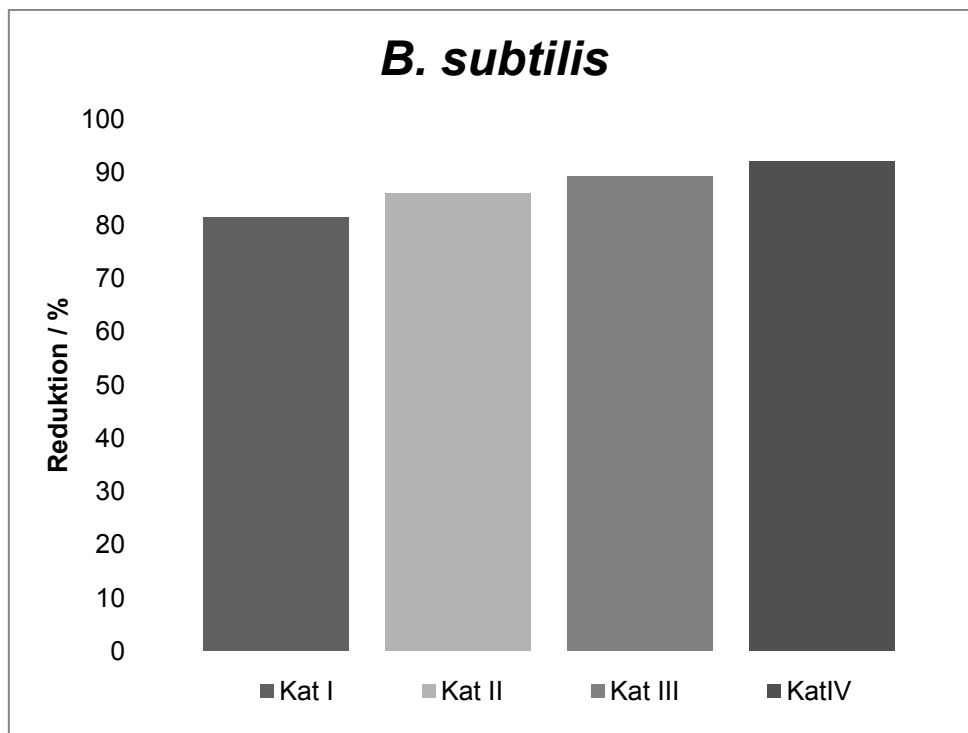
Die Reduktion lebender Bakterien innerhalb der Fasermatten verglichen mit der unbeschichteten Probe wurde bestimmt. Die Beschichtung der Fasermatten führte zu einer deutlich gesteigerten antibakteriellen Aktivität. Im Falle der *E. coli* (Abbildung 99) war die Bakterienreduktion nach dem ersten Zyklus nur gering (12 %), nahm aber mit dem zweiten Zyklus mit einer Steigerung auf 80 % stark zu. Die höchste Aktivität zeigte sich nach 4 Zyklen.





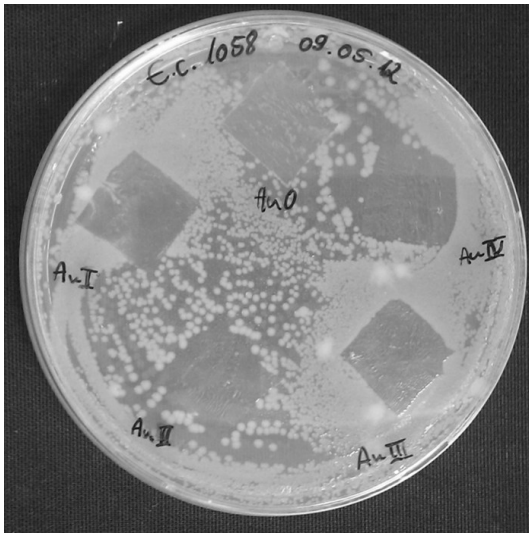
**Abbildung 99:** Reduktion der lebenden *E.coli* in den kationischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl im Vergleich zur unbeschichteten Probe.

Bei *B.subtilis* zeigte sich schon nach dem ersten Zyklus eine Bakterienreduktion von 80 %, mit steigender Zyklenzahl kommt es dann zu einem gleichmäßigen Anstieg der antibakteriellen Aktivität.

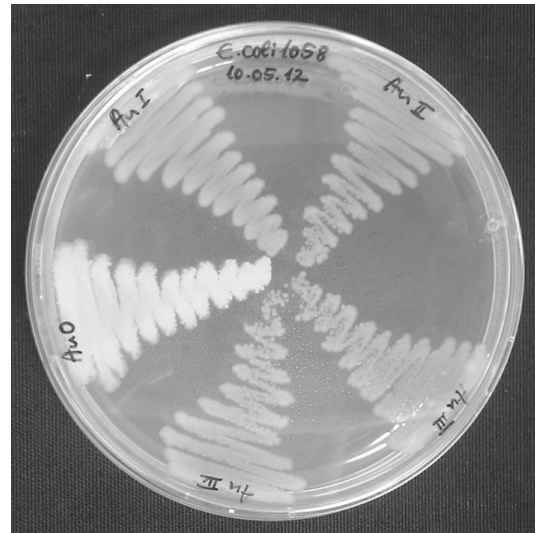


**Abbildung 100:** Reduktion der lebenden *B. subtilis* in den kationischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl im Vergleich zur unbeschichteten Probe.

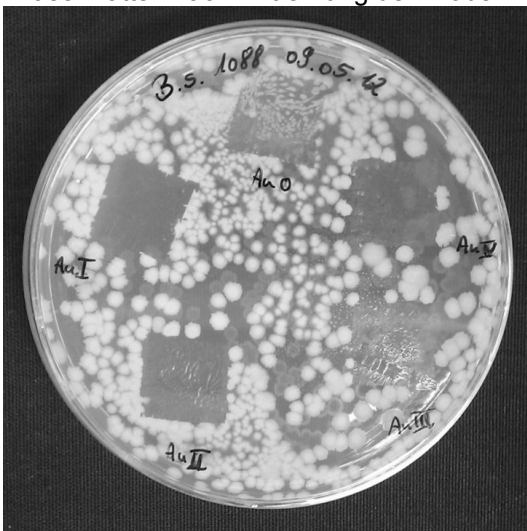
Das Ergebnis des Kirby-Bauer-Testes und des Ösenausstriches der anionischen Fasermatten (Abbildung 101 bis Abbildung 104) ähnelt dem der kationischen Fasermatten. Auch hier zeigt sich ein Bakterienwachstum unterhalb der unbeschichteten Probe und keines unterhalb der beschichteten. Der Ösenausstrich zeigt für alle Proben lebende Bakterien, allerdings nimmt die Dichte der Bakterienkolonien mit steigender Zyklenzahl ab.



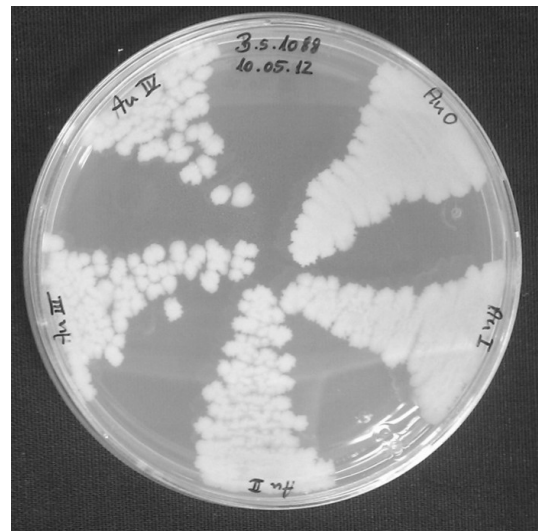
**Abbildung 101:** Inkubierte Agarplatte nach Kirby-Bauer-Test mit *E. coli* an den anionischen Fasermatten nach Entfernung der Proben.



**Abbildung 102:** Inkubierte Agarplatte des Ösenausstriches nach Kirby-Bauer-Test mit *E. coli* an den anionischen Fasermatten.



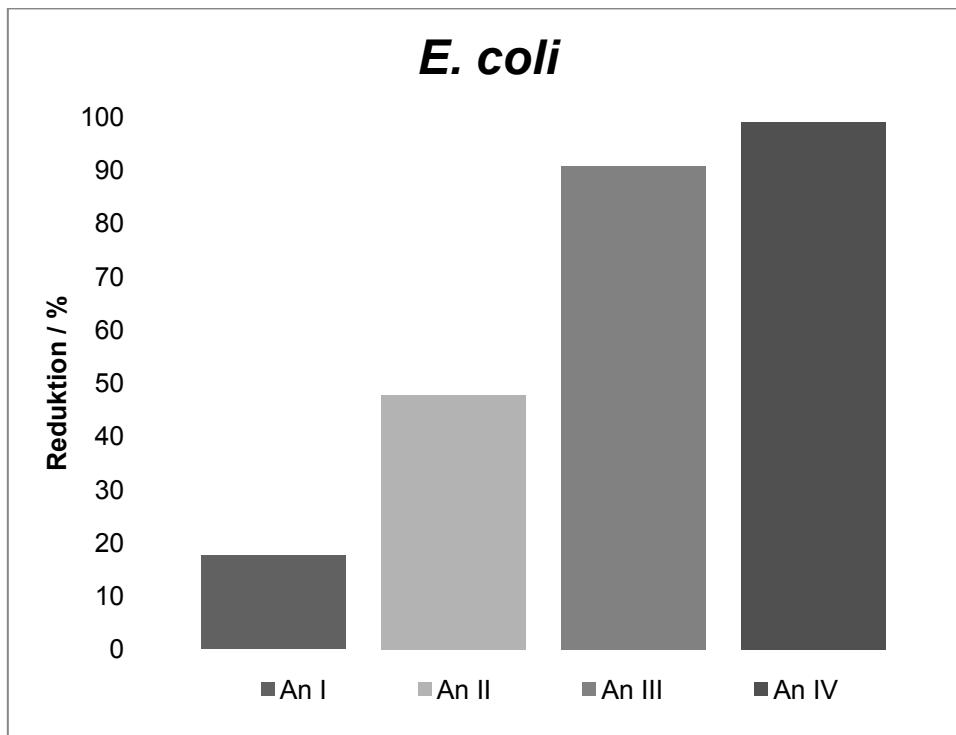
**Abbildung 103:** Inkubierte Agarplatte nach Kirby-Bauer-Test mit *B. subtilis* an den anionischen Fasermatten nach Entfernung der Proben.



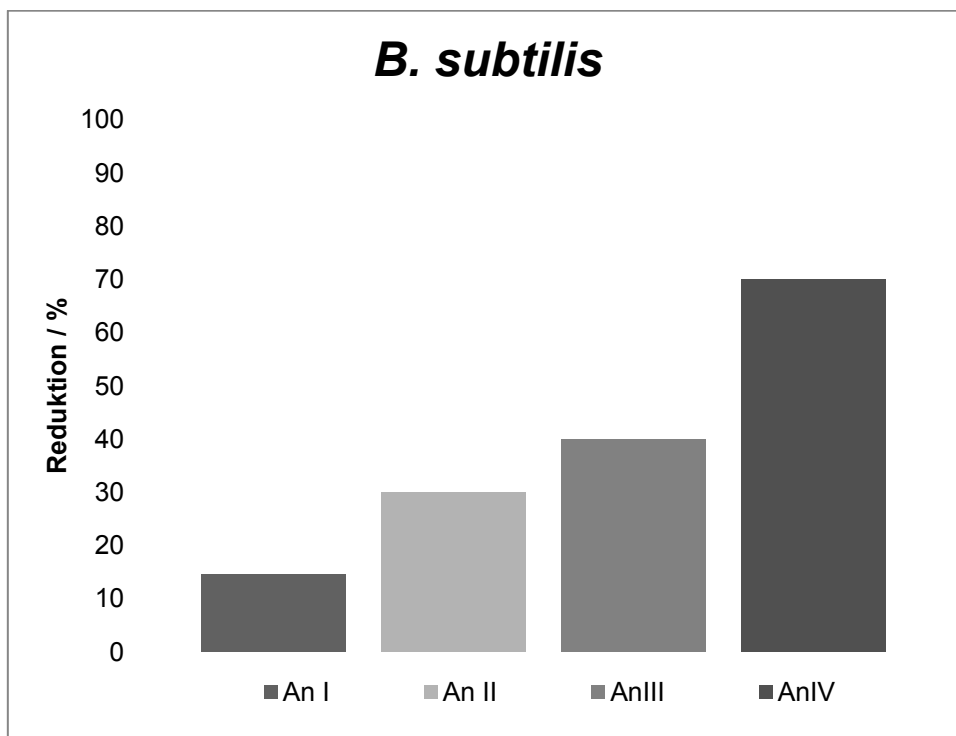
**Abbildung 104:** Inkubierte Agarplatte des Ösenausstriches nach Kirby-Bauer-Test mit *B. subtilis* an den anionischen Fasermatten.

Die Bakterienreduktion fällt bei den anionischen Fasermatten schwächer aus als bei den kationischen (Abbildung 105 und Abbildung 106), dies deckt sich gut mit der Beobachtung, dass bei diesen Proben weniger Polyelektrolyte angelagert wurden, und somit weniger antibakterielles Material zu Verfügung steht. Dennoch zeigt sich auch bei

diesen Proben eine stetige Zunahme der antibakteriellen Aktivität mit der Zyklenzahl, wobei die Reduktion der *E.coli* deutlich stärker ausfällt.



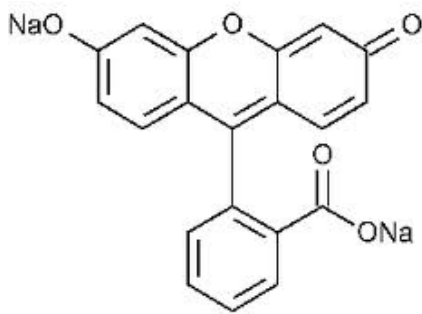
**Abbildung 105:** Reduktion der lebenden *E.coli* in den anionischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl im Vergleich zur unbeschichteten Probe.



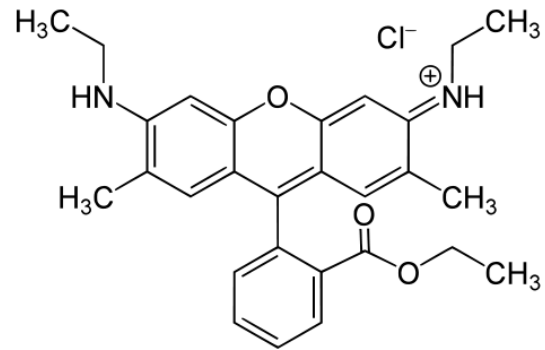
**Abbildung 106:** Reduktion der lebenden *B.subtilis* in den anionischen Fasermatten nach unterschiedlicher Zyklenzahl im Vergleich zur unbeschichteten Probe.

#### 8.2.3.4 Layer-by-Layer-Prozesse mit ionischen Farbstoffen

Eine einfache Möglichkeit das Anbinden von geladenen Molekülen auf gegenteilig geladenen Oberflächen zu visualisieren ist der Einsatz von ionischen Farbstoffen. Genutzt wurden die Fluoreszenzfarbstoffe Fluorescein, welches negativ geladen ist und das positiv geladene Rhodamin 6G.

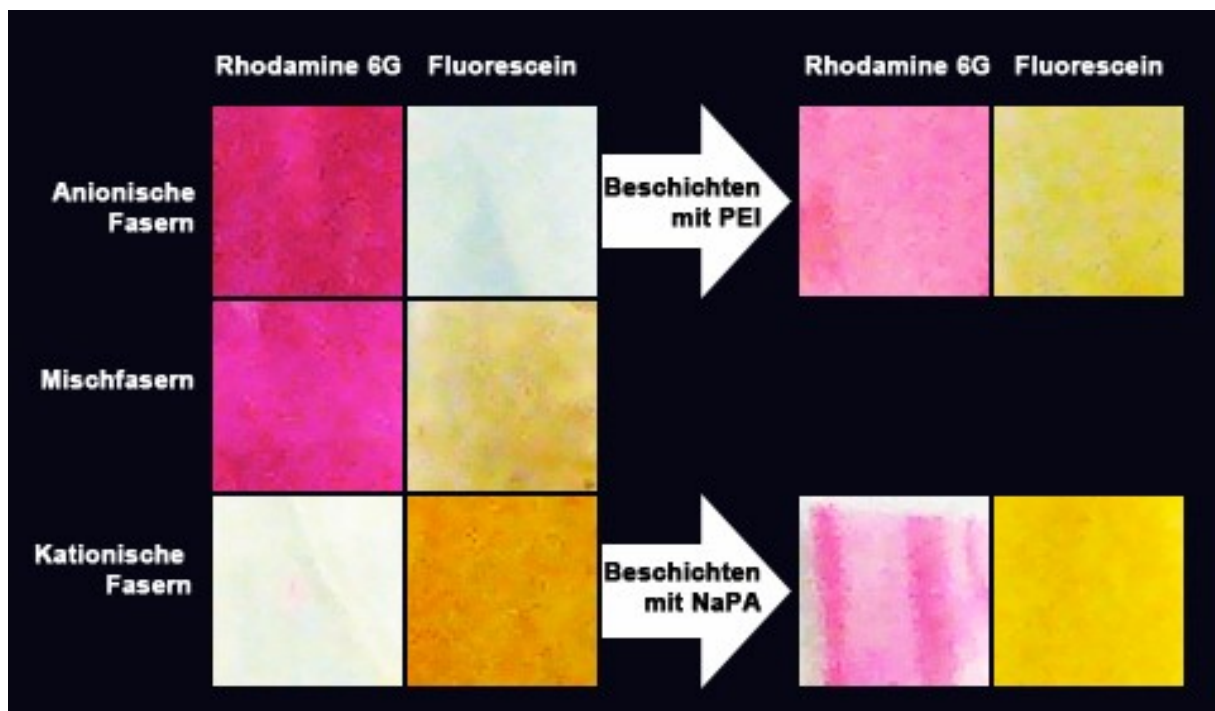


**Schema 11:** Strukturformel des Fluoresceins



**Schema 12:** Strukturformel des Rhodamins 6G

Die Behandlung der Fasern erfolgte mit einer wässrigen Lösung der Farbstoffe mit einer Konzentration von 0,1 mol/l für je 5 min und anschließendem Waschen für 30 min in Wasser.



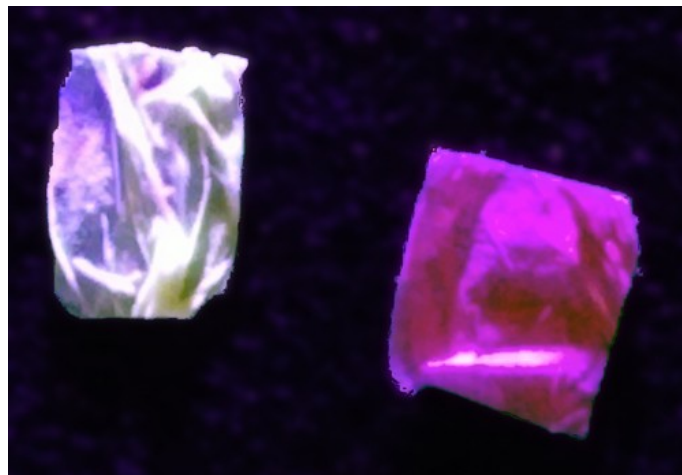
**Abbildung 107:** Fotografien der Faservliese nach Anfärben mit Fluorescein und Rhodamin 6G

Abbildung 107 zeigt Fotografien der so behandelten Proben. Wurde die anionisch funktionalisierte Faserprobe in die Rhodamin 6G-Lösung gegeben, färbte sich die Probe intensiv Rosa, die kationische Faserprobe hingegen wurde nicht angefärbt, alle Farbspuren ließen sich restlos aus der Probe herausspülen. Wurde mit dem negativ geladenen Fluorescein angefärbt, war eine intensive Orangefärbung der kationischen Fasern beobachten, die anionischen Fasern verbleiben weiß.

Nachdem die Fasern mit einem gegenteilig geladenen Elektrolyt (PEI oder PNaA) beschichtet worden waren, wurden sie nun in jeder der Farblösungen angefärbt. Dies deckt sich mit den, in den AFM-Aufnahmen gemachte Beobachtungen, dass kein komplettes Bedecken der Fasern mit einmaligem Behandeln erfolgt.

Die Proben parallel versponnener anionischer und kationischer Fasern ließen sich ebenfalls in beiden Lösungen anfärben, wobei jedoch die Farbe weniger intensiv als die der jeweiligen „reinen“ Faserproben waren.

Wurden die angefärbten Fasern mit Licht einer Wellenlänge von 410 nm bestrahlt, zeigte sich sowohl bei den mit Fluorescein als auch mit den mit Rhodamin 6G angefärbten Fasern eine Fotolumineszenz (Abbildung 108).

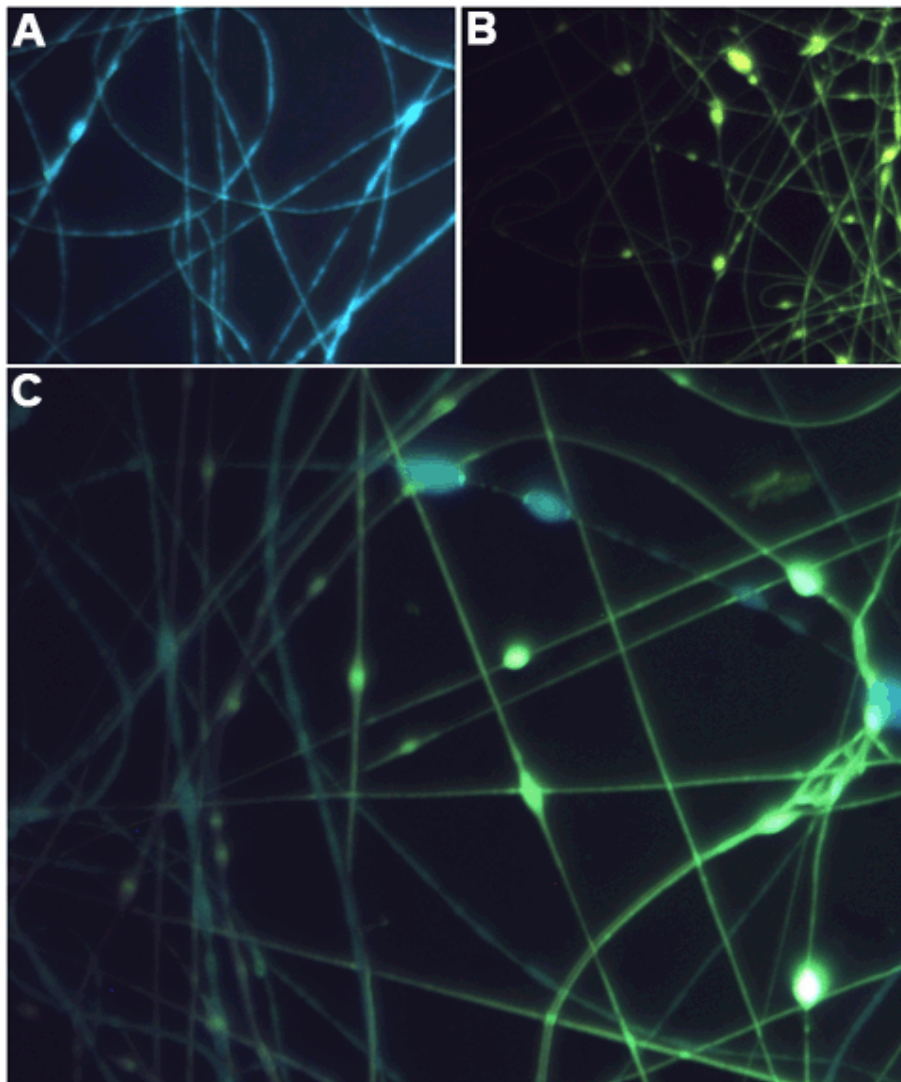


**Abbildung 108:** Mit Licht einer Wellenlänge von 410 nm angestrahlt Proben: Links mit Fluorescein angefärbte kationische Fasern; Rechts mit Rhodamin 6G angefärbte anionische Fasern.

Um zu prüfen, ob ein selektives Beschichten der nebeneinander vorliegenden anionischen und kationischen Fasern möglich ist, wurde eine dünne Lage anionischer und kationischer Fasern jeweils in reiner Form und parallel auf Objektträger gesponnen.

Die anionischen Fasern wurden mit Rhodamin 6G, die kationischen Fasern mit Fluorescein behandelt. Die parallel versponnene Probe wurde mit beiden Farbstoffen behandelt.

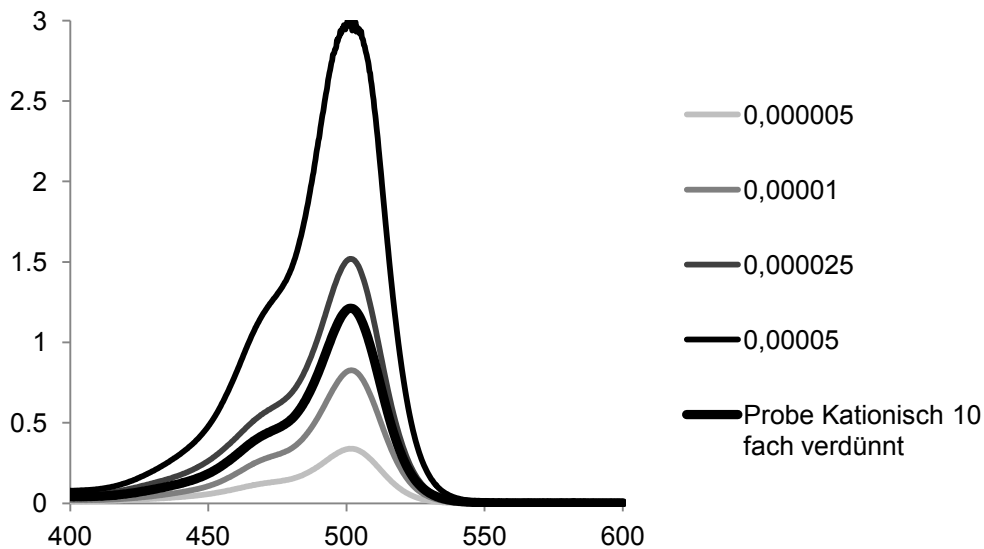
Die Proben wurden im Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Dabei zeigten die „reinen“ Faserproben eine charakteristische Fluoreszenz. Die der kationischen Fasern war die blaue des Fluoresceins, während die mit Rhodamin 6G angefärbten anionischen Fasern grün fluoreszierten. Fasern beider Fluoreszenzfarben konnten in der parallel versponnenen Probe nachgewiesen werden (Abbildung 109). Eine selektive Beschichtung der Fasern war also möglich.



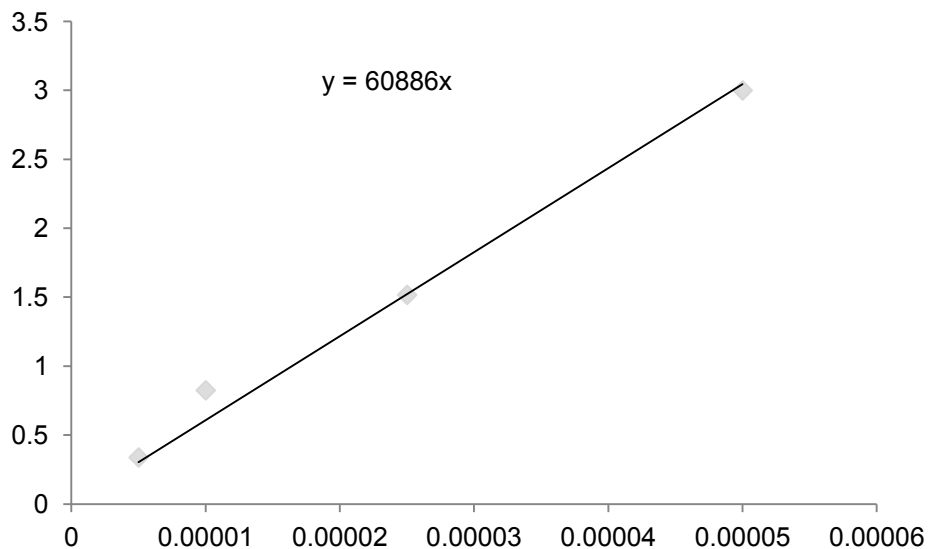
**Abbildung 109:** Fluoreszenzmikroskopaufnahmen der A) kationischen Fasern B) anionischen Fasern C) parallel versponnenen anionischen und kationischen Fasern nach Behandlung in Lösungen von Fluorescein und Rhodamin 6G

Um die Aufnahme der Farbstoffe zu quantifizieren, wurde eine Probe der Fasern in 0,1 mol/l konzentrierte Farbstofflösung gegeben und danach mit Wasser gespült, bis kein Farbstoff mehr ausgewaschen wurde. Der Farbstoff wurde mit 10 mL einer

Tensidlösung (0,1 mol/l) wieder ausgewaschen. Dazu wurde für die anionische Faser SDS und für die kationischen Hexadecyltrimethylammoniumbromid eingesetzt. Die Waschlösung wurde um den Faktor 10 verdünnt und die Absorption mit UV-Vis Spektroskopie vermessen (Abbildung 110 und Abbildung 112). Es wurden Kalibrierkurven bekannter Konzentration für beide Farbstoffe erstellt. (Abbildung 111 und Abbildung 113)



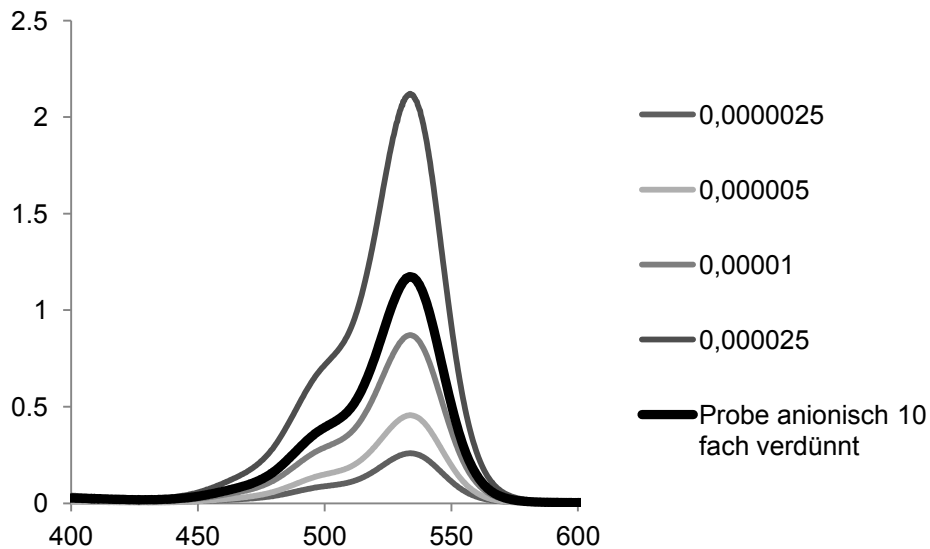
**Abbildung 110:** UV/Vis-Spektren des Fluoreszins bei verschiedener Konzentration



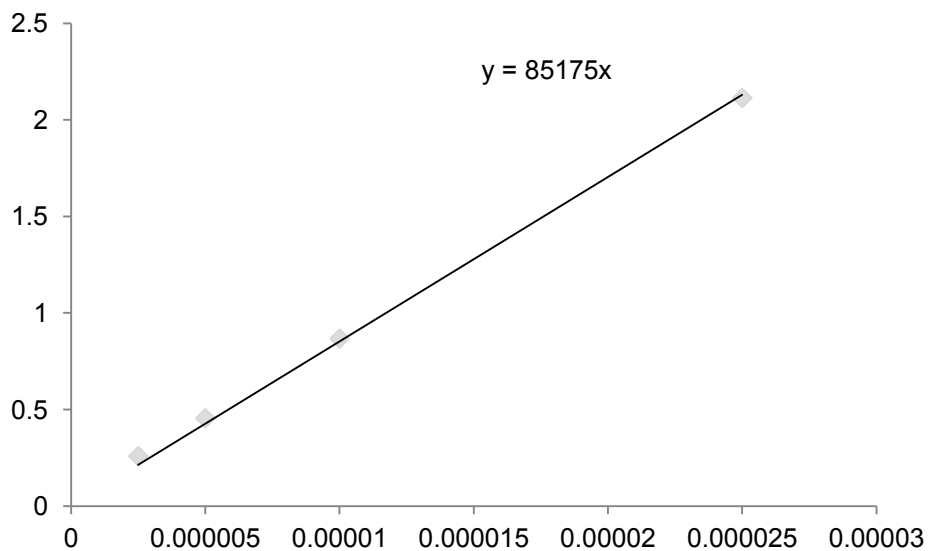
**Abbildung 111:** Kalibriergrade zur Konzentrationsbestimmung des Fluoreszins

$$x = \frac{y}{60886}$$

Die aus 10,74 mg kationischen Fasern hergestellte Probe ergab eine Absorption von 1,210585. Das entspricht laut Kalibriergrade  $1,98 \cdot 10^{-5}$  mol/L für die 10-fach verdünnte Lösung. Es wurden  $1,84 \cdot 10^{-7}$  mol Farbstoff pro 1 mg Fasern aufgetragen. Bei  $3,4 \cdot 10^{-4}$  mmol Einheiten  $C_{12}$ -DMAEMA-Br pro mg Fasern ergab sich ein Verhältnis von anionischem Monomer zu Farbstoff von 1: 0,005.



**Abbildung 112:** UV/Vis-Spektren des Rhodamins bei verschiedener Konzentration



**Abbildung 113:** Kalibriergrade zur Konzentrationsbestimmung des Rhodamins

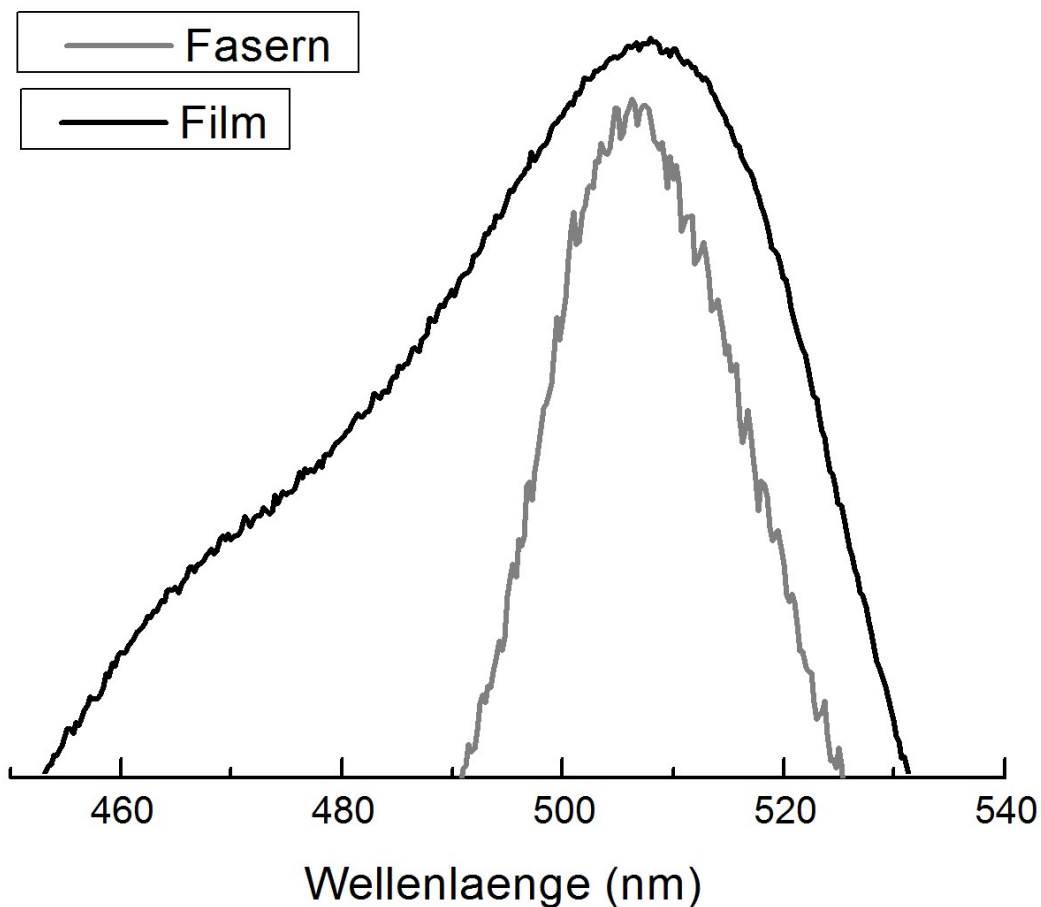
$$x = \frac{y}{85175}$$



Die aus 12,11 mg anionischen Fasern hergestellte Probe ergab eine Absorption von 1,16974. Das entsprach laut Kalibriergrade  $1,37 \cdot 10^{-5}$  mol/l für die 10-fach verdünnte Lösung. Es wurden  $1,13 \cdot 10^{-7}$  mol Farbstoff pro 1 mg Fasern aufgetragen. Bei  $3,6 \cdot 10^{-4}$  mmol Einheiten NaSS pro mg Fasern ergab sich ein Verhältnis von anionischen Monomer zu Farbstoff von 1: 0,003.

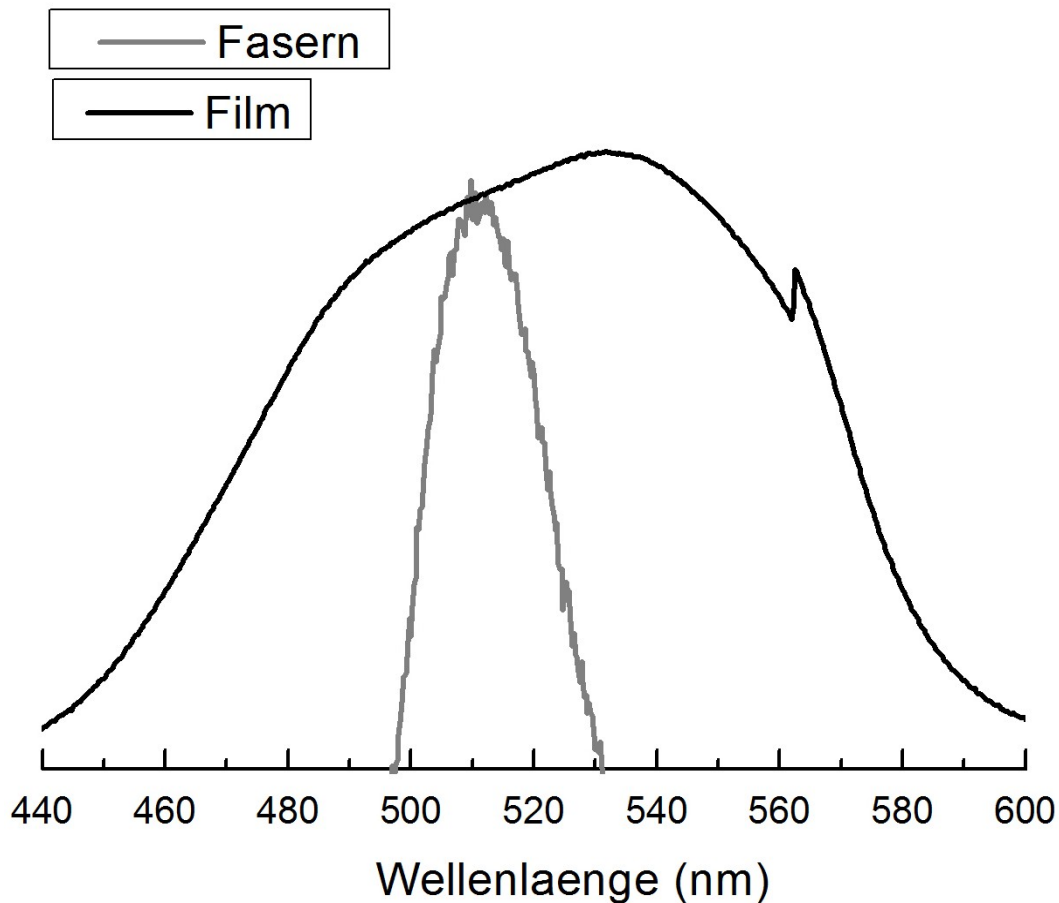
Um den Einfluss der Faserform auf die optischen Eigenschaften zu bestimmen, wurde als Vergleich ein Film aus einer Probe der Spinnlösung auf einen Objektträger gegossen. Dieser Film wurde wie die Fasern mit UV-Strahlung behandelt und anschließend im Wasserbad von löslichen PVA-Resten befreit. Anschließend erfolgte analog zu den Faserproben eine beschichtung der Filme mit den Farbstoffen.

Die Absorption der Filme und Fasern wurden ermittelt. Die mit Fluorescein angefärbten Fasern zeigen Absorptionsmaximum bei 510nm, ebenso der Film.



**Abbildung 114:** Absorptionsspektren des mit Fluorescein gefärbten kationischen Vlieses und Filmes

Die mit Rhodamin 6G angefärbten anionischen Fasern zeigen ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei 510 nm, der Film ein Absorptionsmaximum bei etwa 530 nm.



**Abbildung 115:** Absorptionsspektren des mit Rhodamin 6G gefärbten anionischen Vlieses und Filmes

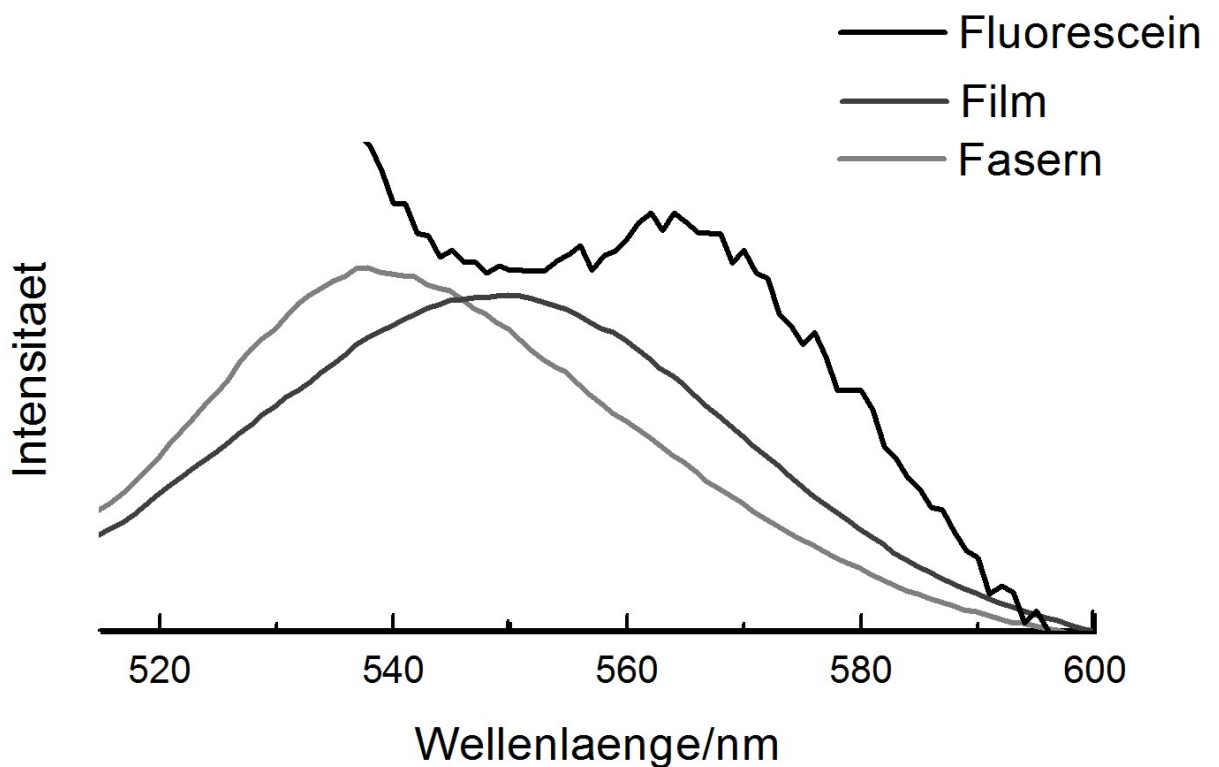
Die Fluoreszenz der Fasern und Filme wurde gemessen, dazu wurde mit einer Wellenlänge von 495 nm angeregt. Die mit Fluorescein angefärbten Fasern zeigen ein Fluoreszenzmaximum von 540 nm, der Film eines von 550 nm, reines Fluorescein zeigt ein Emissionsmaximum bei etwa 565 nm (Abbildung 116).

Die mit Rhodamin 6G angefärbten anionischen Fasern zeigen ein Emissionsmaximum bei 600 nm, der Film eines bei 560 nm reines Rhodamin zeigt ein Maximum bei 650 nm. (Abbildung 117).

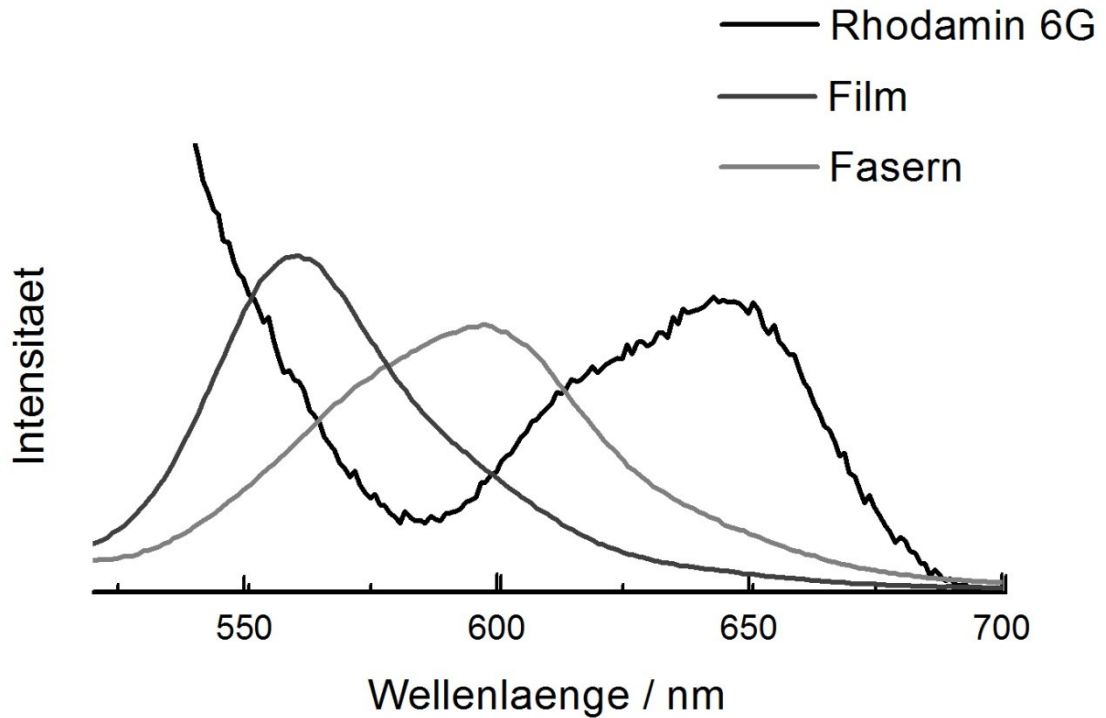
Die Unterschiede zwischen dem reinen Farbstoffen und den auf der Polymeroberfläche aufgezogenen Farbstoffen kann darauf zurückgeführt werden,

dass die im reinen Farbstoffkristall eingebundenen Moleküle im Vergleich zu den in einer dünnen Lage elektrostatisch auf den Polymer gebundenen Molekülen eine deutlich andere chemische Umgebung aufweisen.

Auch in der Literatur wurden Unterschiede für die Emissionsspektren von mit Fluoreszenzfarbstoff abgefärbten Fasern im Vergleich zu Filmen gemessen, was auf die strukturellen Unterschiede zwidurch Polymermatrixen zurückzuführen war, der durch den Elektrospinnprozess in den Fasern auftrat<sup>119</sup>. Allerdings waren diese Unterschiede mit wenigen nm deutlich geringer als die hier beobachteten.



**Abbildung 116:** Emissionsspektrum des mit Licht einer Wellenzahl von 495 nm angeregten Fluorescein und des mit Fluorescein gefärbten kationischen Vlieses und Filmes.



**Abbildung 117:** Emissionsspektrum des mit Licht einer Wellenzahl von 495 nm angeregten Rhodamin 6G und des mit Rhodamin 6G gefärbten anionischen Vlieses und Filmes.

Betrachtet man die Emissionsspektren der ungefärbten Fasern und Filme (

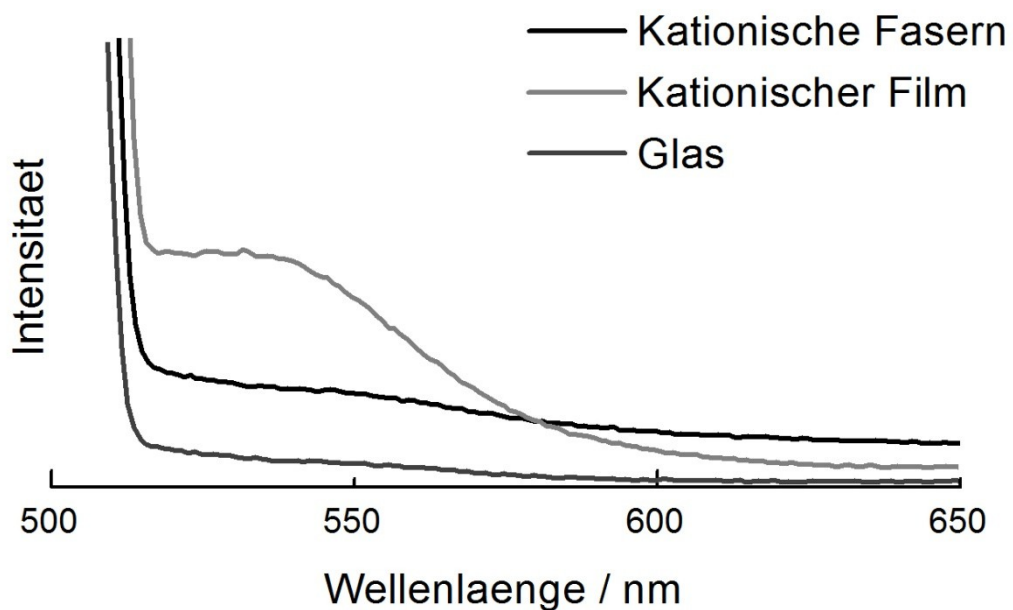
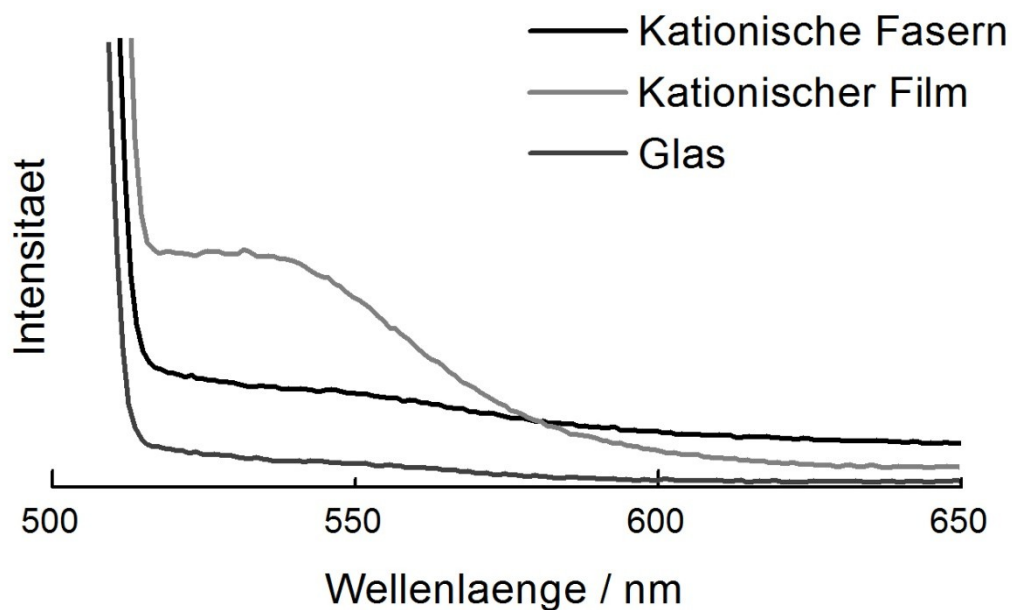


Abbildung 118 und Abbildung 119), erkennt man, dass sowohl der anionische und kationische Film im Gegensatz zu den Fasern eine deutlich stärker ausgeprägte

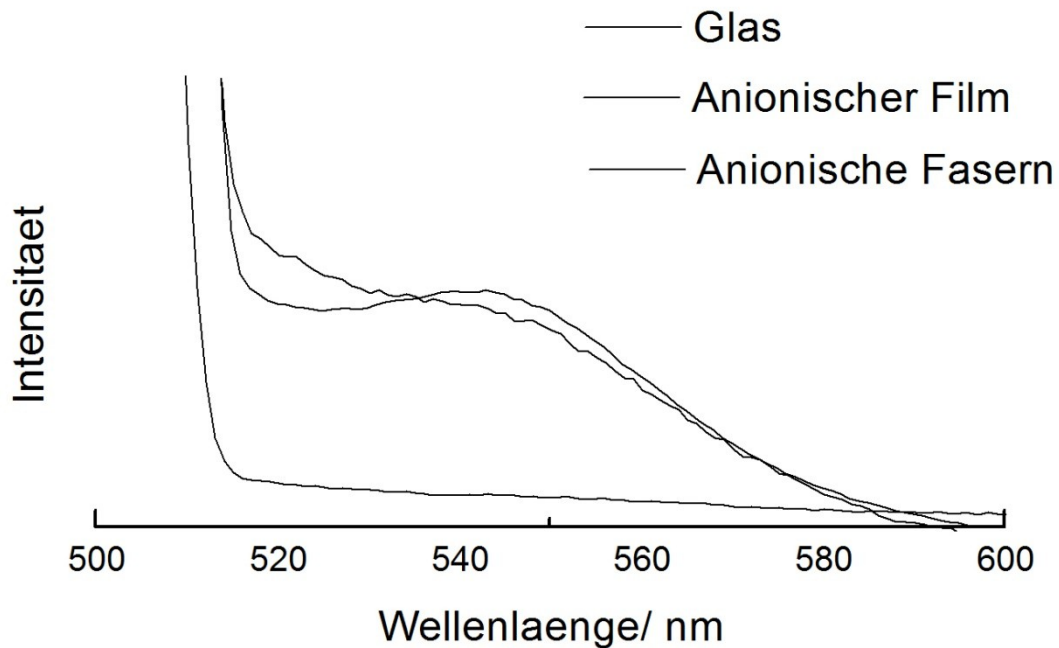
Emissionsbande bei etwa 550 nm aufweisen. Diese kann mit Sicherheit auf nicht umgesetzte Benzophenoneinheiten zurückgeführt werden.

Da das anregende Licht im Falle des Filmes im Gegensatz zu den Fasern weniger streut, können hier mehr Benzophenoneinheiten angeregt werden.

Auch ist im Film das Verhältnis Bulkmaterial zu Oberfläche deutlich größer als in den Fasern, daher fallen die Benzophenoneinheiten mehr ins Gewicht und können durch Überlagerung mit dem Emissionsspektrum des Farbstoffes eine Verschiebung des Emissionsmaximums bewirken, dies deckt sich gut mit der Tatsache, dass die Verschiebung des Emissionsmaximums der Filme in Richtung Emissionsmaximum der Benzophenoneinheiten erfolgte.



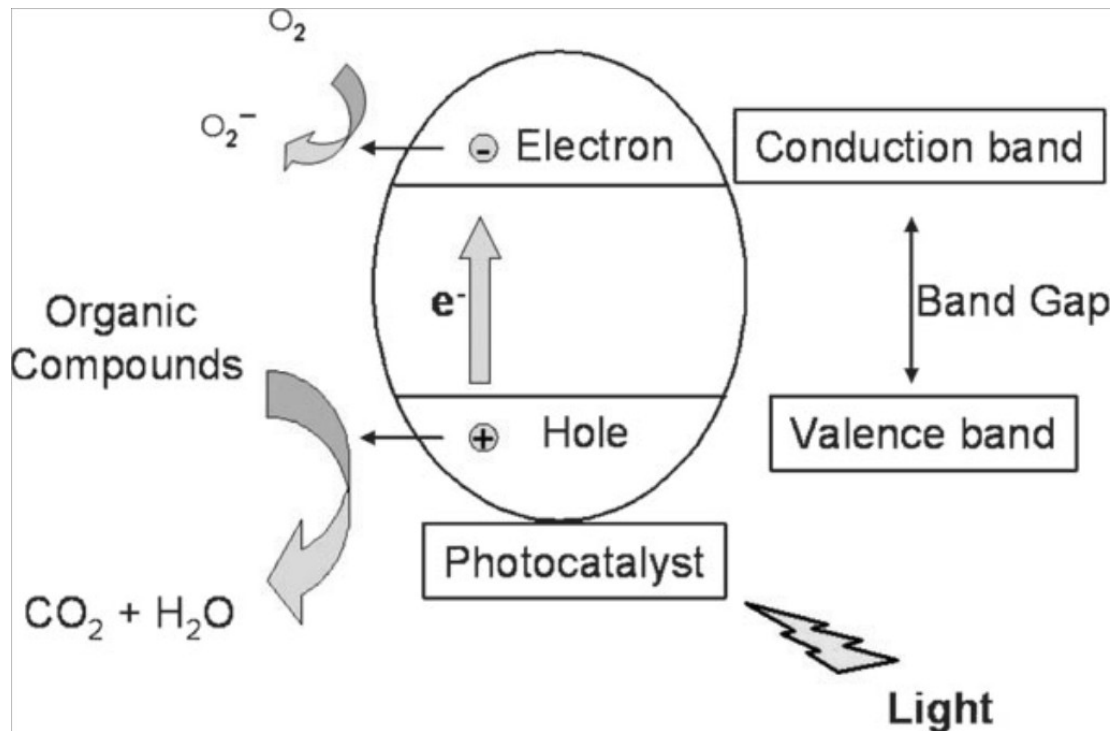
**Abbildung 118:** Emissionsspektrum des mit Licht einer Wellenzahl von 495 nm angeregten ungefärbten kationischen Film sowie Vlieses und des reinen Objekträgers.



**Abbildung 119:** Emissionsspektrum des mit Licht einer Wellenzahl von 495 nm angeregten ungefärbten anionischen Film sowie Vlieses und des reinen Objektträgers.

#### 8.2.3.5 *Layer-by-Layer-Beschichtung mit Titandioxidpartikeln*

Titandioxid ist ein Fotokatalysator, welcher sich durch eine gute Korrosionsbeständigkeit und ein hohes Oxidationspotenzial des Valenzbandes auszeichnet. Wie in Abbildung 120 gezeigt, wird durch UV-Bestrahlung ein Elektron aus dem Valenzband des Titandioxides in das Leitungsband angeregt. Dieses kann dann ein Oxidationsmittel, im aeroben Fall meistens Sauerstoff, reduzieren, während durch Elektronenabgabe eines geeigneten Reduktionsmittels in das Loch des Valenzbandes eine Oxidation des Reduktionsmittels erfolgt. Durch diese Methode können organische Verunreinigungen z. B. in Wasser oder Luft zu Wasser und Kohlenstoffdioxid oxidiert werden.



**Abbildung 120:** Illustration der fotoinduzierten Ladungstrennung von Elektron und Loch in Titandioxid bei Lichteinstrahlung von größerer Energie als die Bandlücke und der aeroben Oxidation organischer Verbindungen.<sup>120</sup>

Durch die relativ große Bandlücke des Titandioxides kann die Anregung des Elektrons nur durch energiereiche UV-Strahlung erfolgen. Die Anregungswellenlänge kann jedoch verändert werden, indem entweder ein organischer Farbstoff als Fotosensibilisator eingesetzt wird<sup>121-123</sup> oder eine Dotierung mit Fremdelementen<sup>124,125</sup> erfolgt. Weiterhin kann die Partikelgröße, wenn die Partikel ausreichend klein sind, durch Quantengrößeneffekt die Lage des Leitungs- und Valenzbandes beeinflussen.<sup>120,124-126</sup>

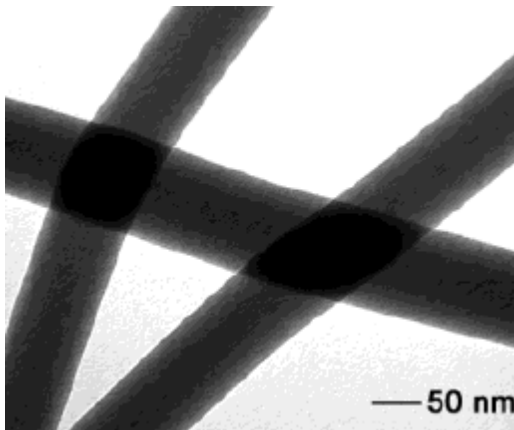
Durch Verspinnen einer Sol–Gel-Precursor-haltigen Polymerlösung und Entfernung der organischen Komponenten durch Erhitzen kann eine große Spanne metalloxidischen Fasern unter anderem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  hergestellt werden.<sup>3</sup>

Die übliche Methode Titandioxidnanofasern herzustellen ist das Verspinnen einer ethanolischen Polyvinylpyrrolidon-Lösung, die den Sol–Gel–Precursor Titantetraisopropoxid enthält<sup>127,128</sup>. Es wurden auch Methoden entwickelt, aus einer wässrigen Lösung von PVA und einem Titanlaktatkomplex<sup>129</sup> Precursorfasern zu gewinnen. In beiden Fällen wurden die organischen Komponenten durch anschließende Kalzinierung der Fasern entfernt. Dabei wurden Temperaturen von bis zu 700 °C angewandt. Die Kalzinierungstemperatur beeinflusst die

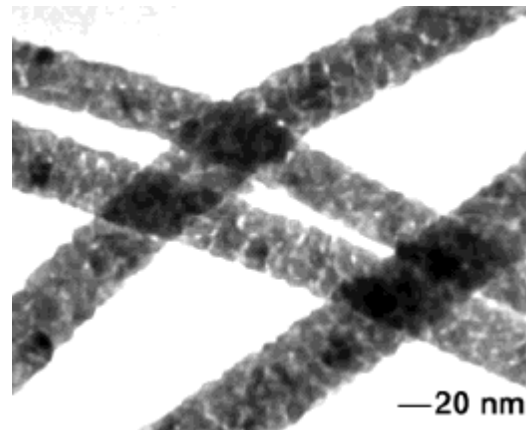
Phasenzusammensetzung des Titandioxides und somit die fotokatalytischen Eigenschaften.

Die so hergestellten Fasern sind keineswegs kompakt. Wie in Abbildung 121 und Abbildung 122 dargestellt, bestehen sie aus sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von wenigen nm.

Um die Fotokatalyse effektiver zu gestalten, wurden vielfältige Strategien entwickelt, die Titandioxidnanofasern zu dotieren. Beispielweise wurden Ruthenium,<sup>130</sup> Kupfer,<sup>131</sup> Kobalt,<sup>132</sup> Zink<sup>133</sup> oder Europium<sup>134</sup> eingebaut. Auch Kompositmaterialien mit  $\text{SiO}_2$ <sup>135</sup> oder Silbernanopartikeln<sup>136</sup> wurden zu diesem Zweck hergestellt und untersucht.



**Abbildung 121:** TEM – Aufnahme einer TiO<sub>2</sub>/PVP - Kompositnanofaser<sup>127</sup>



**Abbildung 122:** TEM Aufnahme der selben Probe nach Kalzinieren

Der große Nachteil der vollständig aus Titandioxid bestehenden Fasern ist die geringe mechanische Stabilität. Da die bei der Pyrolyse von Precursorfasern entstehenden Fasern aus einzelnen Titandioxidpartikeln bestehen, sind sie sehr brüchig und können nicht als frei stehendes Faservlies gehandhabt werden. Weiterhin beschränken die zur Pyrolyse nötigen Temperaturen die Auswahl möglicher Substrate und Anwendungen.

Interessant sind daher bei deutlich mildereren Bedingungen durch Layer-by-Layer-Prozesse mit Titandioxid beschichtete Fasern, die durch die Flexibilität der Templatpolymere deutlich stabiler sind. Zudem kann durch Wahl einer geeigneten Titandioxiddispersion die Phasenzusammensetzung und Dotierung von Anfang an wie gewünscht eingestellt werden.



Layer-by-Layer Prozesse mit Partikeln des eigentlich ungeladenen Titandioxides sind möglich, da in Wasser dispergiertes Titandioxid über eine vom pH-Wert abhängige Oberflächenladung verfügt. In saurem Medium werden die TiOH-Gruppen der Partikel-Oberflächen protoniert und weisen daher eine kationische Ladung auf. In basischem Medium dagegen kommt es zu einer Deprotonierung der Partikeloberfläche und daher zu anionisch oberflächengeladenen Partikeln.<sup>137</sup>

Diese Oberflächenladungen erlauben das Beschichten von Oberflächen mittels Layer-by-Layer-Prozess durch Titandioxid. So beschichteten *Ding et al.* anionisch geladene Celluloseacetatfasern mit Dispersionen von Titandioxid mit Anataskonfiguration bei einem pH-Wert von 2.5. Durch das alternierende Beschichten mit Titandioxid und Natriumpolyacrylat konnten mehrschichtige Lagen der Titandioxidpartikel aufgetragen werden.<sup>116</sup>

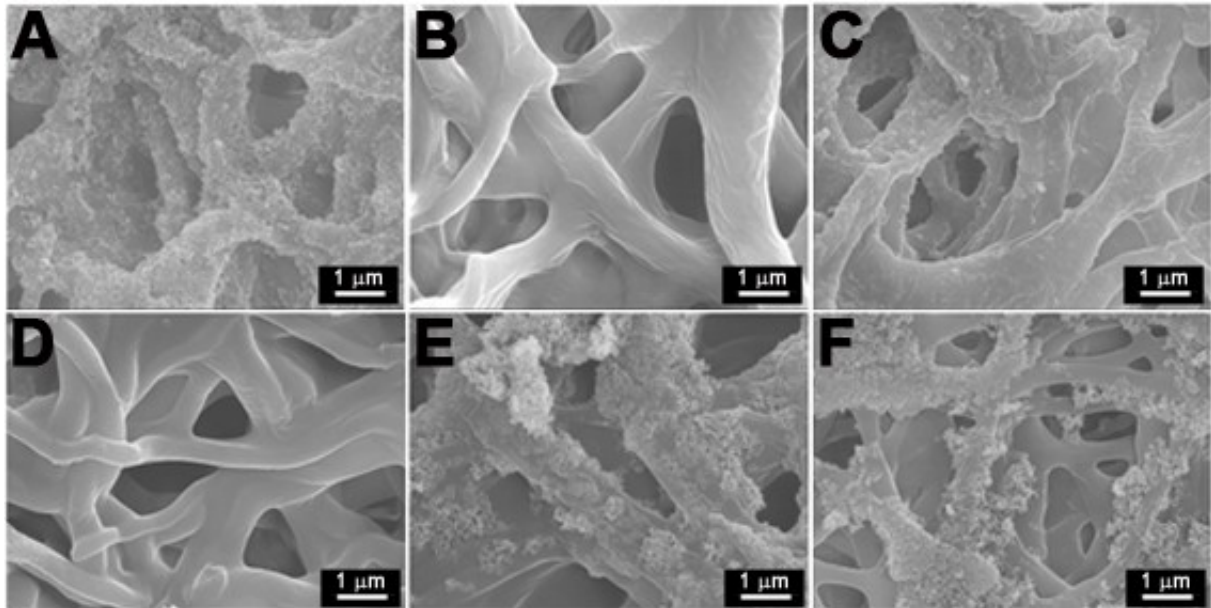
*Lee et al.* erzeugten durch Plasmabehandlung anionische Oberflächen auf elektroversponnenen Fasern und beschichteten diese in Layer-by-Layer-Prozessen mit dem Kation Octa(3-ammoniumpropyl)octasilsesquioxanochlorid und negativ oberflächengeladenen Titandioxidpartikeln. Die fotokatalytische Aktivität dieser Fasern wurde durch Zersetzung von Allylalkohol nachgewiesen.<sup>115</sup>

*Ugur et al.* beschichteten kationisch modifizierte gewebte Baumwollfasern durch alternierende Behandlung mit anionischen und kationischen Titandioxiddispersionen. Die Waschfestigkeit der Schichten wurde nachgewiesen. Durch die Zersetzung von Rotweinflecken unter UV-Bestrahlung konnte die Fähigkeit der Fasern zur Selbstreinigung gezeigt werden.<sup>138</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden Dispersionen von Aeroxide © Anatas Partikel mit einer Korngröße von 25 nm eingesetzt. Durch Zugabe von NaOH oder HCl wurde der pH Wert auf 2,5 und 11 eingestellt. Die Dispersionen wurden für eine Stunden im Ultraschallbad behandelt. Die Fasern wurden in diesen Dispersionen für 30 min behandelt und anschließend unter sanftem Rühren für 30 min in Wasser gewaschen. Zunächst wurden Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 0,1% eingesetzt. Betrachtet man die Fasern, die bei einem pH-Wert von 2,5 behandelt wurden, erkennt man in Abbildung 123, dass sich auf den anionischen Fasern dichte Schichten von Partikeln abgelagert hatten, die kationisch ausgestatteten Fasern

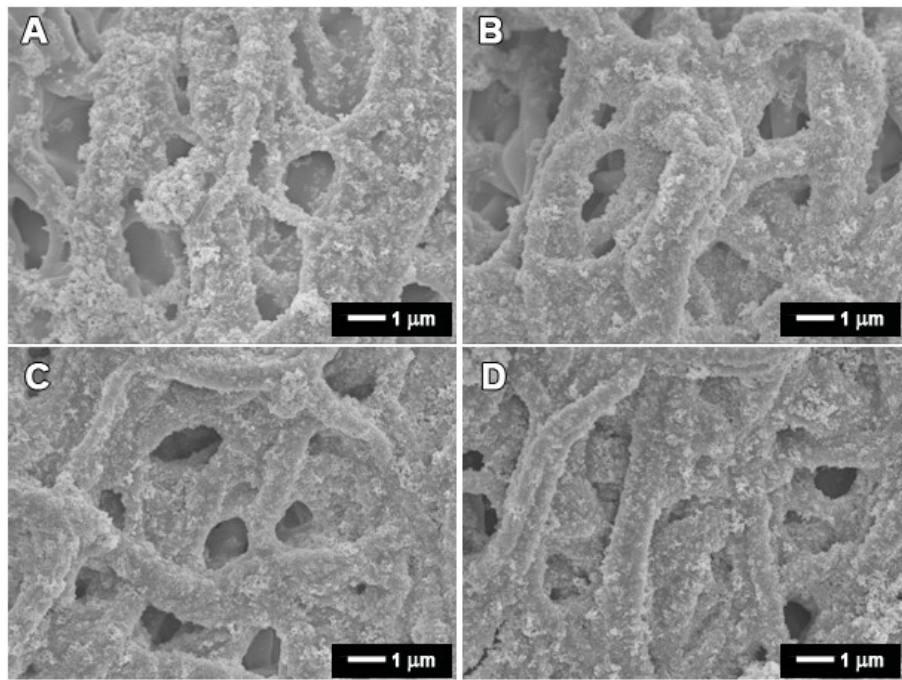
hingegen sind frei von Partikeln. Die parallel gesponnenen Fasern zeigen einige von Partikeln dicht besetzte und einige fast gänzlich „nackte“ Fasern.

Wird die Dispersion mit einem pH-Wert von 11 eingesetzt, zeigt sich das gegenteilige Bild, die anionischen Fasern sind nun frei von Partikeln, die kationischen hingegen wurden belegt. Die parallel versponnenen Fasern zeigen auch hier nebeneinander einige fast unbesetzte und einige stark mit Partikeln belegte Fasern.

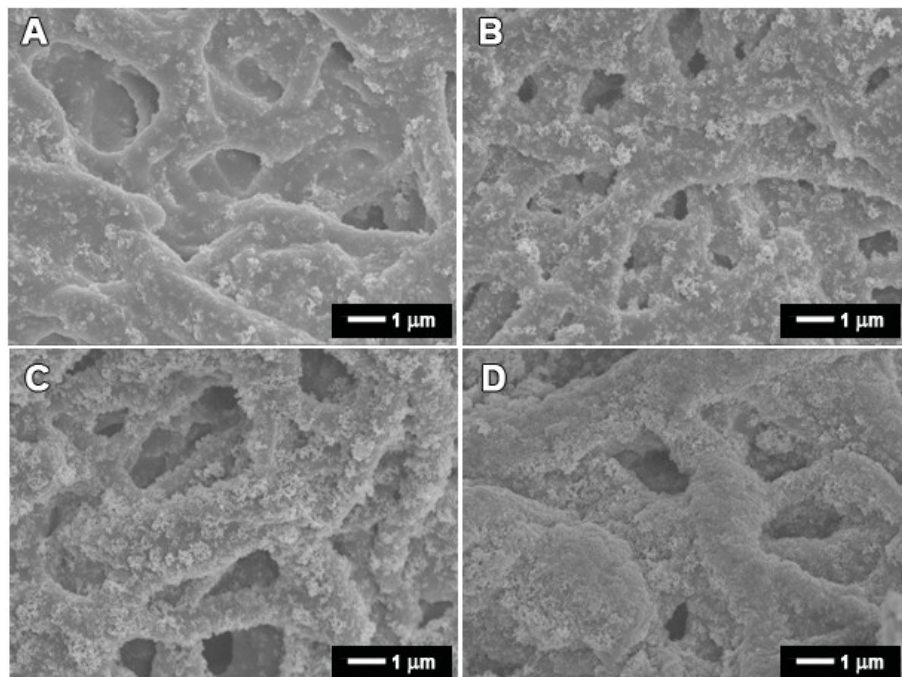


**Abbildung 123:** SEM-Aufnahmen der A) anionischen Fasern B) kationischen Fasern und C) parallel versponnenen kationischen Fasern nach Behandlung mit einer Titandioxiddispersion bei pH 2,5 und der D) anionischen Fasern E) kationischen Fasern und F) parallel versponnenen kationischen Fasern nach Behandlung mit einer Titandioxiddispersion bei pH 11

Der Feststoffgehalt der Dispersionen wurde von 0,1- bis 1 gew.% variiert und die Fasern in den entsprechenden entgegengesetzt geladenen Dispersionen behandelt. Die zunehmende Ablage von Titandioxidpartikeln mit steigender Konzentration an Titandioxidpartikeln ist in Abbildung 124 und Abbildung 125 gut zu erkennen.



**Abbildung 124:** Anionische Fasern nach Behandlung in Titandioxiddispersionen unterschiedlicher Konzentration bei pH 2,5 A) 0,1% B) 0,25% C) 0,5% D) 1%



**Abbildung 125:** Kationische Fasern nach Behandlung in Titandioxiddispersionen unterschiedlicher Konzentration bei pH 11 A) 0,1% B) 0,25% C) 0,5% D) 1%

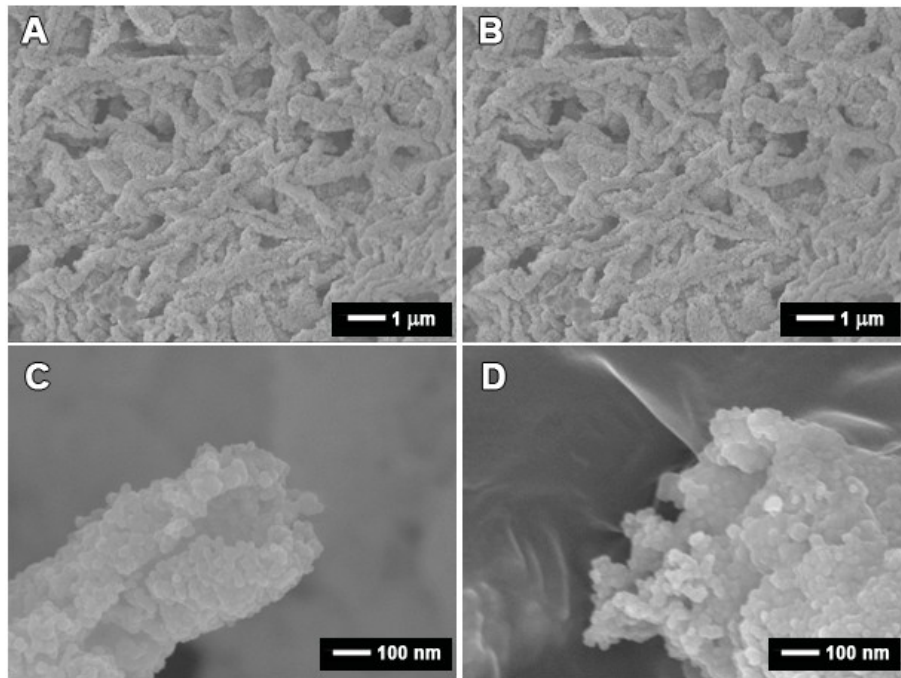
Das Polymer der Fasern wurde in TGA Messungen bei 800 °C unter künstlicher Luft verbrannt. Die Differenz des unverbrannten Anteils der mit Titandioxid beschichteten Fasern zu den unverbrannten Rückständen der unbeschichteten Fasern wurde ermittelt. Wie in Tabelle 25 dargestellt, nahm die Menge an abgeschiedenen Titandioxid mit steigendem Feststoffgehalt der Dispersionen zu. Dabei schieden sich

die anionischen Titandioxidpartikel auf den kationischen Fasern stärker ab als die kationischen Titandioxidpartikel auf den anionischen Fasern. Dies ähnelt dem Abscheidungsverhalten der Polyelektrolyte in Abschnitt 8.2.3.3. Da die Beschichtung der anionischen Fasern im sauren Medium erfolgte, konnte durch Protonierung der Sulfonatgruppen die Oberflächenladung reduziert werden und zu einer geringeren Abscheidung der kationisch geladenen Partikel führen. Die Oberflächenladung der kationischen Fasern wurde durch den pH-Wert nicht beeinflusst und konnte daher uneingeschränkt zur elektrostatischen Anziehung der anionischen Partikel beitragen.

**Tabelle 25** Übersicht über die mit verschiedenen konzentrierter TiO<sub>2</sub>-Dispersion behandelten Fasern

<b>Konzentration TiO<sub>2</sub> / gew. %</b>	<b>Anteil TiO<sub>2</sub> / gew. %</b>	
	<b>Anionische Fasern</b>	<b>Kationische Fasern</b>
0	0	0
0,1	0,53	2,52
0,25	0,69	3,39
0,5	1,78	4,23
1	2,72	4,39

Nach Herausbrennen des Templatpolymers wurden die Überreste der mit 1 gew.% Dispersion behandelten Fasern mittels SEM untersucht. Wie in Abbildung 126 gezeigt blieb auch nach Verbrennen die Faserstruktur erhalten. An den Bruchstellen der Fasern war deutlich zu erkennen, dass diese als Hohlfasern vorliegen,

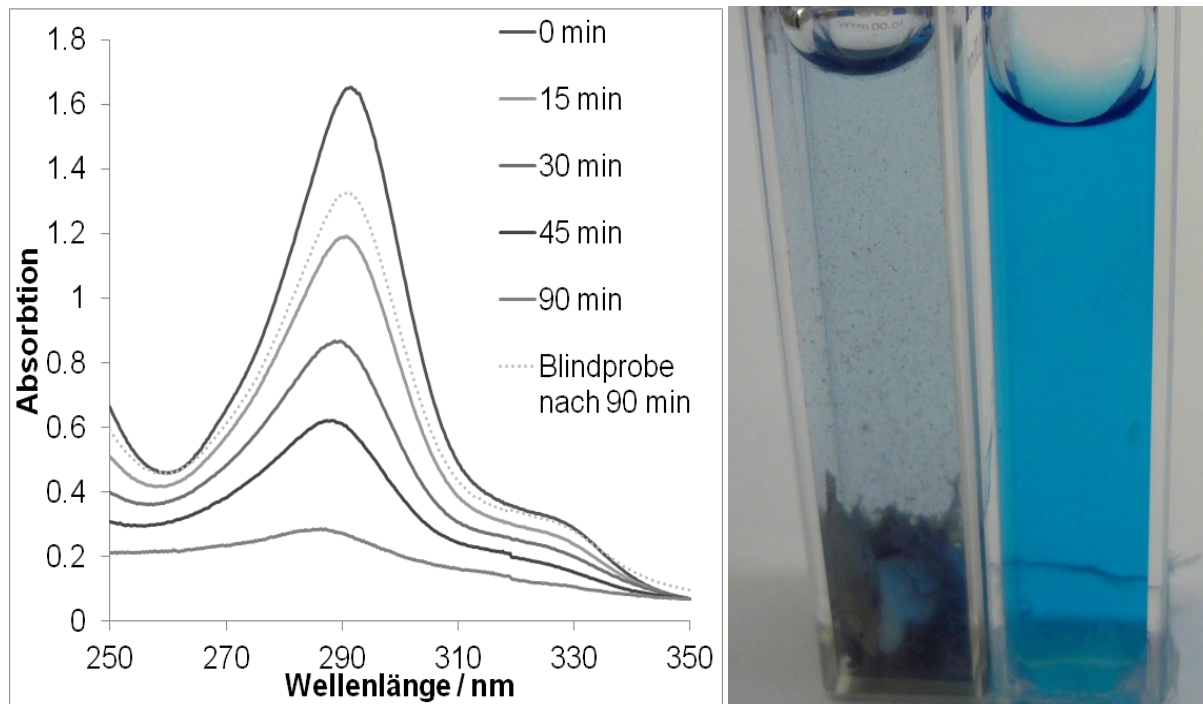


**Abbildung 126:** A) Mit 1 gew.%  $\text{TiO}_2$  Dispersion behandelte anionische Fasern nach Wegbrennen des Polymers B) Mit 1 gew.%  $\text{TiO}_2$  Dispersion behandelte kationische Fasern nach Wegbrennen des Polymers C) und D) Nahansicht der Hohlfasern

Die fotokatalytische Aktivität der Titandioxid beschichteten Fasern wurde durch die Zersetzung von Methylenblau in wässriger Lösung unter UV-Bestrahlung nachgewiesen. Die Zersetzung des Methylenblaus wurde durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

Es wurden 10 mg der in 0,1 gew.% Titandioxiddispersion behandelten Fasermatten zu 2 mL einer wässrigen Methylenblaulösung mit einer Konzentration von 0.025 g/L gegeben. Da Methylenblau selbst ein kationisch geladener Farbstoff ist, wurde das kationische Faservlies gewählt, um eine Verfälschung des Ergebnisses durch Absorption des Farbstoffs auf der Faseroberfläche zu vermeiden.

Die Lösung mit Faserprobe sowie eine titandioxidfreie Vergleichsprobe wurden einer UV-Lichtquelle ausgesetzt. Unter UV-Bestrahlung kam es zu einem stetigen Abbau des Methylenblaus in Anwesenheit der Titandioxidfasern. Nach 90 min kam es zu einer nahezu vollständigen Entfärbung der Lösung. Auch bei der titandioxidfreien Probe kam es durch die UV-Einstahlung zu einem leichten Abbau des Farbstoffes, dieser ist jedoch wesentlich geringer als bei Gegenwart von Titandioxid (Abbildung 127).



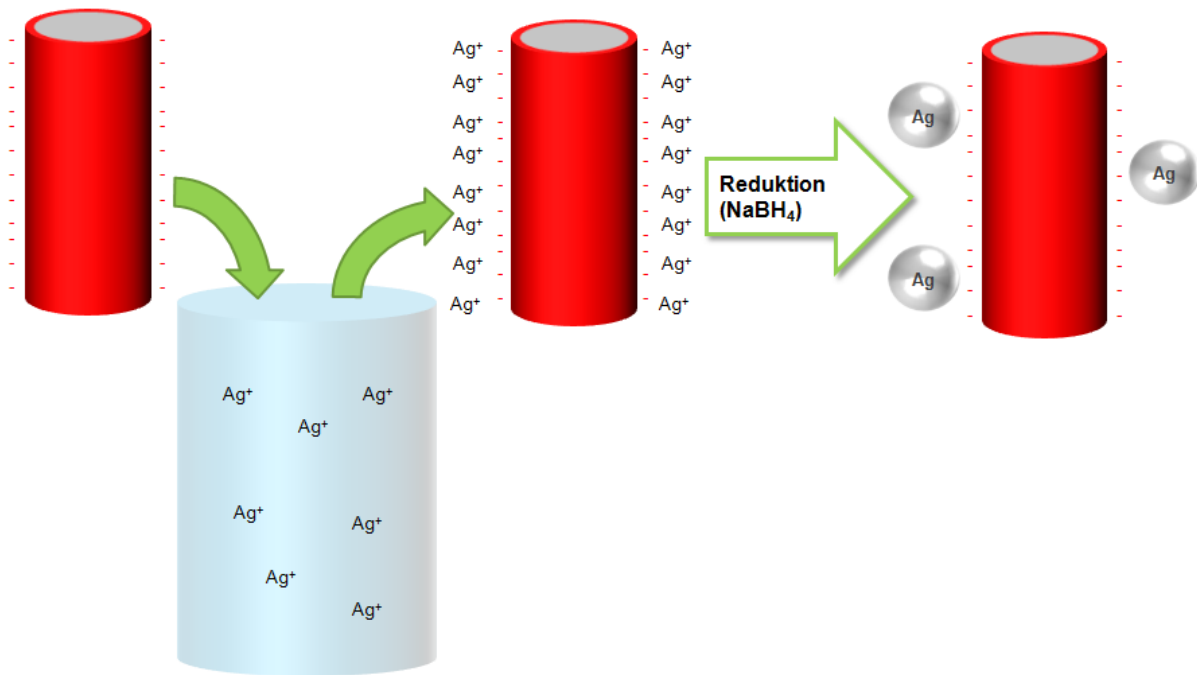
**Abbildung 127:** Links: UV/Vis – Spektren der Methylenblaulösung nach verschiedener Belichtungszeit in Anwesenheit eines Titandioxid beschichteten Faservlieses; rechts: Methylenblaulösung mit und ohne titandioxidbeschichtete Fasermatte nach 90 min UV-Bestrahlung

#### 8.2.3.6 Dekoration mit Metallnanopartikeln

Eine weitere Option die geladenen Fasern zu funktionalisieren ist das Beschichten mit Metallnanopartikeln. Diese können in der Katalyse oder z. B. in antibakteriellen Anwendungen eingesetzt werden.

Eine Möglichkeit solche Partikel auf Oberflächen aufzubringen ist die Behandlung der Oberfläche mit Metallsalzlösungen gefolgt von Reduktion der Metallionen, wie schematisch in Abbildung 128 dargestellt. Beschichtung der Fasern mit Polymeren, die als Liganden für die Metallionen funktionieren, kann die Anhaftung der Metallionen verbessern und die Stabilisierung der Partikel erleichtern.<sup>139,140</sup>





**Abbildung 128:** Prinzip der Dekoration oberflächengeladener Fasern mit Metallnanopartikeln

Als Metallsalze wurden  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HAuCl}_4$  eingesetzt. Die Fasern wurden unbehandelt und nach Beschichtung mit Natriumpolyacrylat oder Poly(ethylenimin) eingesetzt.

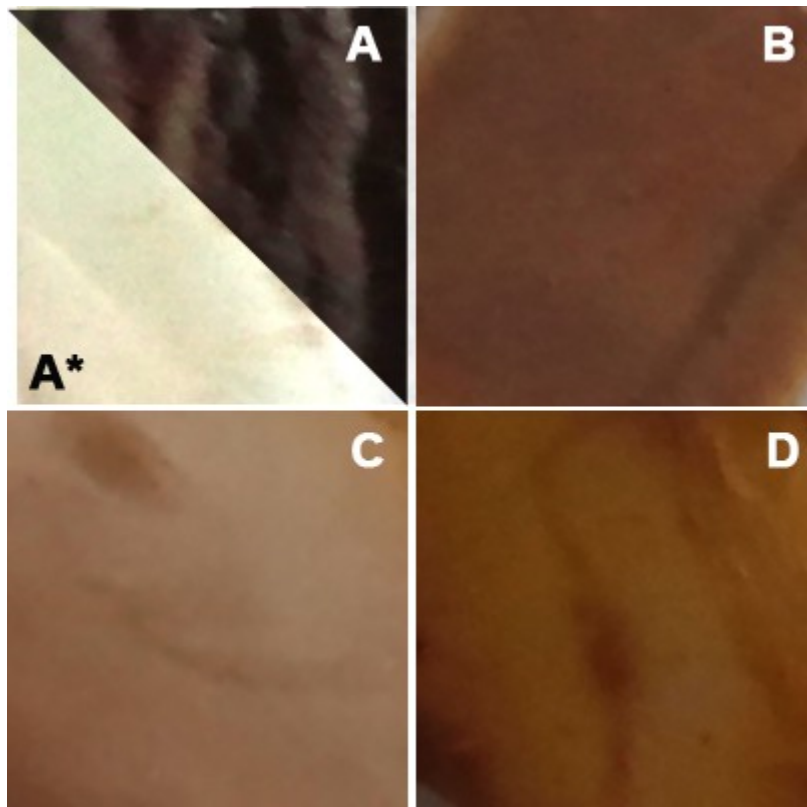
Beschichtung der kationischen Fasern mit Natriumpolyacrylat erlaubt das elektrostatische Beschichten der Fasern mit Metallionen. Poly(ethylenimin) verfügt im ungelösten Zustand über keine ionischen funktionellen Gruppen. Wird es jedoch in Wasser gelöst, werden die freien Elektronenpaare des Stickstoffes protoniert und so ein Polyelektrolyt gebildet. So kann PEI elektrostatisch auf den anionischen Faseroberflächen abgeschieden. Der Stickstoff kann mit seinem freien Elektronenpaar an den Metallionen koordinieren und diese so auf der Faseroberfläche binden.

Die Beschichtung der Fasern mit den Polyelektrolyten erfolgte, indem die Vliese für 30 min in Lösungen der entsprechend entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyte mit einer Konzentration von 0,1 mol Repetiereinheiten pro Liter gegeben wurden. Anschließend wurden die Fasern unter sanftem Rühren für 30 min in Wasser gewaschen.

Vor Behandlung mit Silbernitratlösung musste an den kationischen Fasern ein Ionenaustausch des Bromids gegen Hydroxid vorgenommen werden, da ansonsten

unlösliches Silberbromid auf den Fasern unabhängig von elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschieden würde. Der Ionenaustausch erfolgte durch dreimalige Behandlung der Fasermatten für 60 s in 1 mol/L NaOH.

Die mit Polyelektrolyt beschichteten und unbeschichteten Faservliese wurden für 30 min in der Silbernitratlösung behandelt. Anschließend wurden die Fasern mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, bis bei Eintropfen von konzentrierter Salzsäure in das Waschwasser kein Niederschlag mehr auftrat. Die Vliese wurden in  $\text{NaBH}_4$ -Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/L für 5 min reduziert. Dabei kam es bei den anionischen und beschichteten Fasern zu einer Braunfärbung der Faservliese. Die kationischen Fasern nahmen ohne Ionenaustausch eine intensive Braunfärbung an, blieben nach Ionenaustausch dagegen farblos. Die mit Polyelektrolyten beschichteten Fasern zeigten eine intensivere Färbung als die anionischen unbeschichteten Fasern (Abbildung 128).

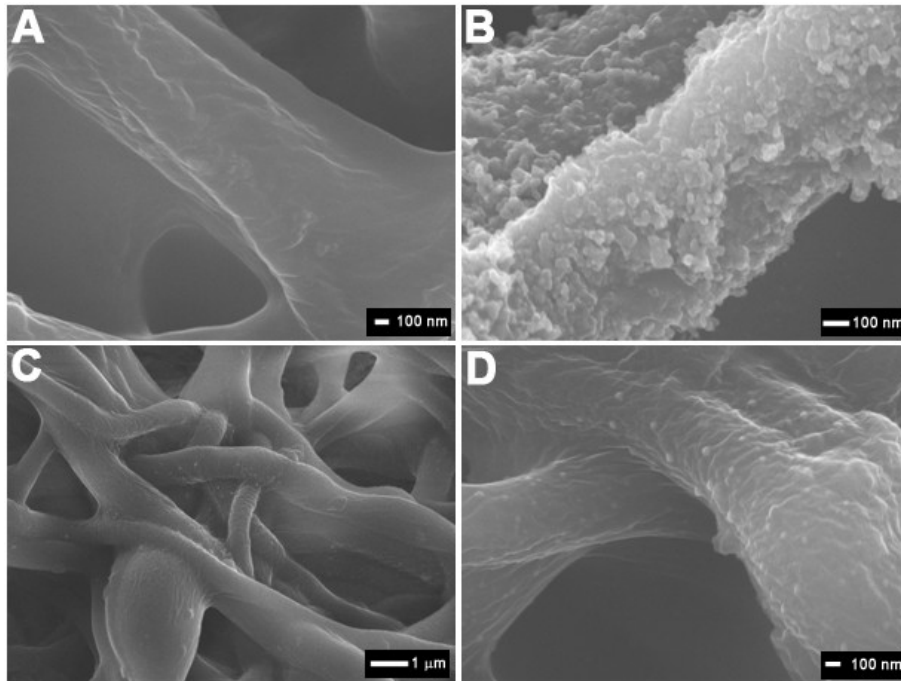


**Abbildung 129:** Mit Silbernanopartikeln dekorierten Vliese A) kationische Fasern vor und A\*) nach Ionenaustausch B) kationische mit NaPA beschichtete Fasern C) anionische Fasern D) anionische mit PEI beschichtete Fasern

Bei Betrachtung der Fasern im SEM ist zu erkennen, dass es nicht zu Bildung von Partikeln auf den kationischen Fasern kam (Abbildung 130). Nach Beschichtung mit Natriumpolyacrylat konnte sich eine Lage Partikel auf der Oberfläche der Fasern

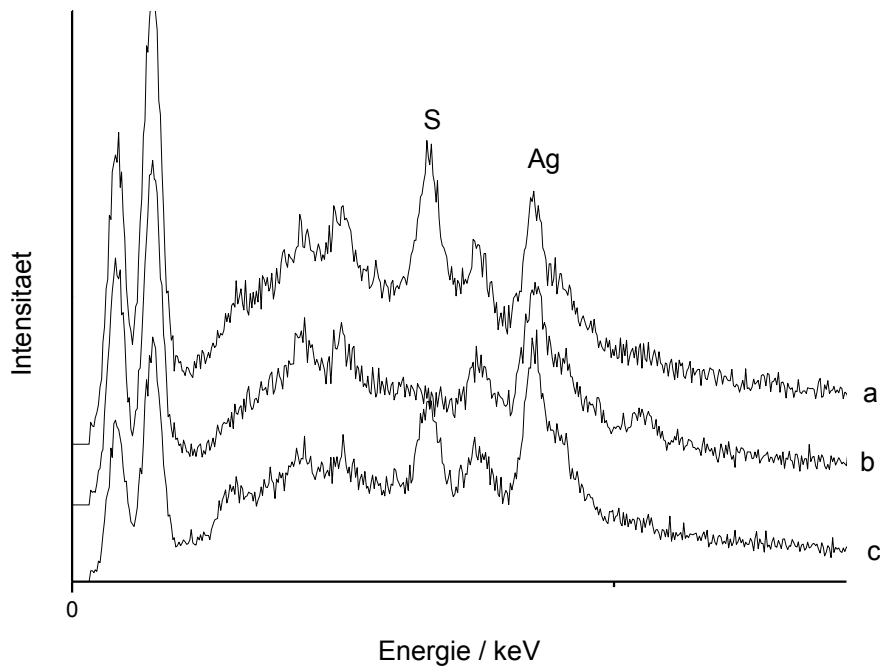


bilden. Auf den Oberflächen der anionischen Fasern wurden einige Partikel abgeschieden; nach Beschichtung mit PEI lag eine deutlich dichtere Lage der Partikel auf der Faseroberfläche vor.



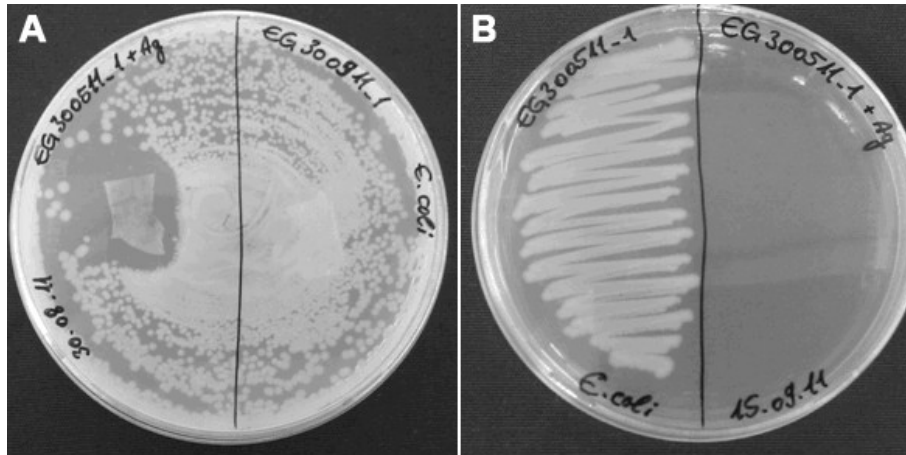
**Abbildung 130:** SEM-Aufnahmen der mit Silbernanopartikeln bedeckten Fasern A) kationische Fasern B) kationische mit NaPA beschichtete Fasern C) anionische Fasern D) anionische mit PEI beschichtete Fasern

Die Anwesenheit von Silber in den anionischen und mit Polyelektrolyten beschichteten Vliesen konnte durch EDX- Spektroskopie nachgewiesen werden. (Abbildung 131).



**Abbildung 131:** EDX- Spektren der mit Silbernanopartikeln dekorierten Fasern a) anionische Fasern  
b) kationische Fasern mit PEI c) anionische Fasern mit NaPA

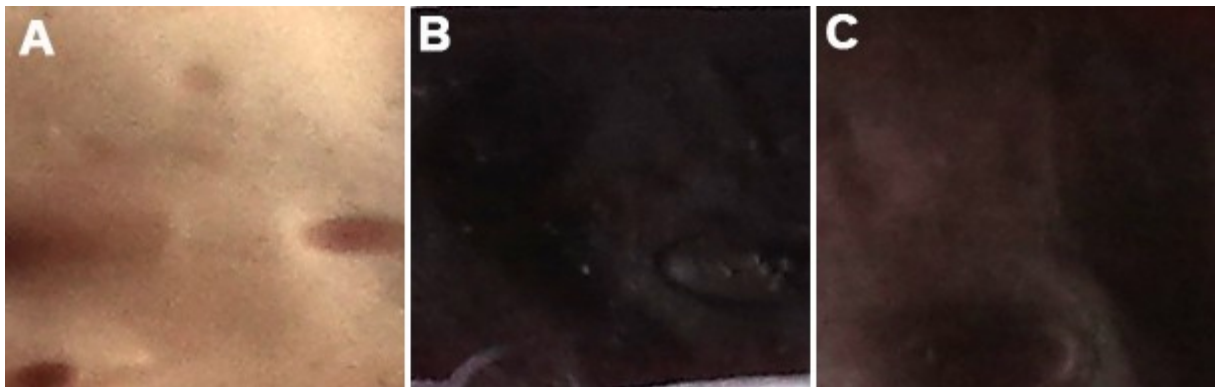
Um die antibakteriellen Eigenschaften der Fasern zu testen, wurde die anionische Fasermatte vor und nach Dekoration mit Silbernanopartikeln auf ihre antibakterielle Eigenschaften untersucht. Zunächst wurden beide Proben einem Agardiffusionstest unterzogen. Dabei zeigte sich, dass um die mit Silber beschichtete Probe ein bakterienfreier Hemmhof verblieb, das unbehandelte Vlies dagegen wurde von Bakterien überwachsen. Ein Ösenausstrich einer unter den Vliesen genommenen Probe des Nährbodens ergab für die silberbeschichtete Probe im Gegensatz zur unbeschichteten keine lebenden Bakterien (Abbildung 132). Die Proben wurde in Phosphatpuffer ausgewaschen und eine Verdünnungsreihe der Proben hergestellt. Diese wurde ausplattiert und über 24 h inkubiert. Durch Auszählen der Bakterienkolonien wurde die Bakterienreduktion ermittelt, diese lag bei 99%.



**Abbildung 132** A) Agardiffusionstest: links die Ag-haltige Probe, rechts die unbeschichtete Vergleichsprobe B) Ösenausstriche nach dem Agardiffusionstest rechts der silberhaltigen Probe, links der unbehandelten Vergleichsprobe

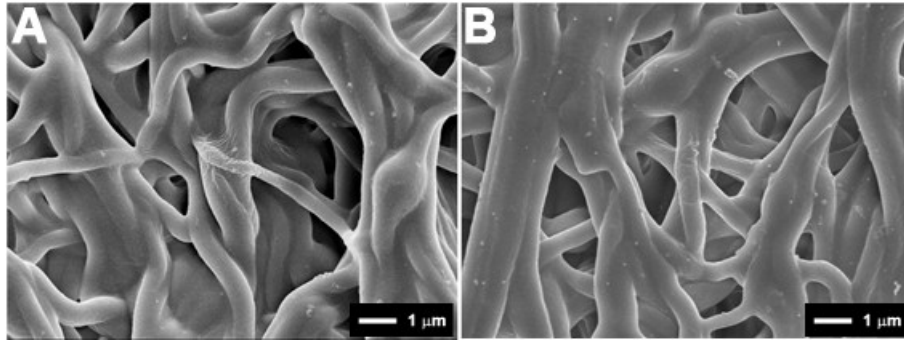
Weiterhin wurde eine  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung genutzt, um die Fasern mit Goldnanopartikeln zu dekorieren. Die Behandlung der Fasern erfolgte dabei analog zur Dekoration der Fasern mit Silberpartikeln.

Auch bei Einsatz von Goldsäure zeigten die kationischen Fasern keinerlei Farbänderung durch die Behandlung. Die anionischen Fasern nahmen eine leicht rosa Färbung an. Die mit PEI und NPA beschichteten Fasern zeigten nach Reduktion des Metalls eine satte weinrote Farbe (Abbildung 133).



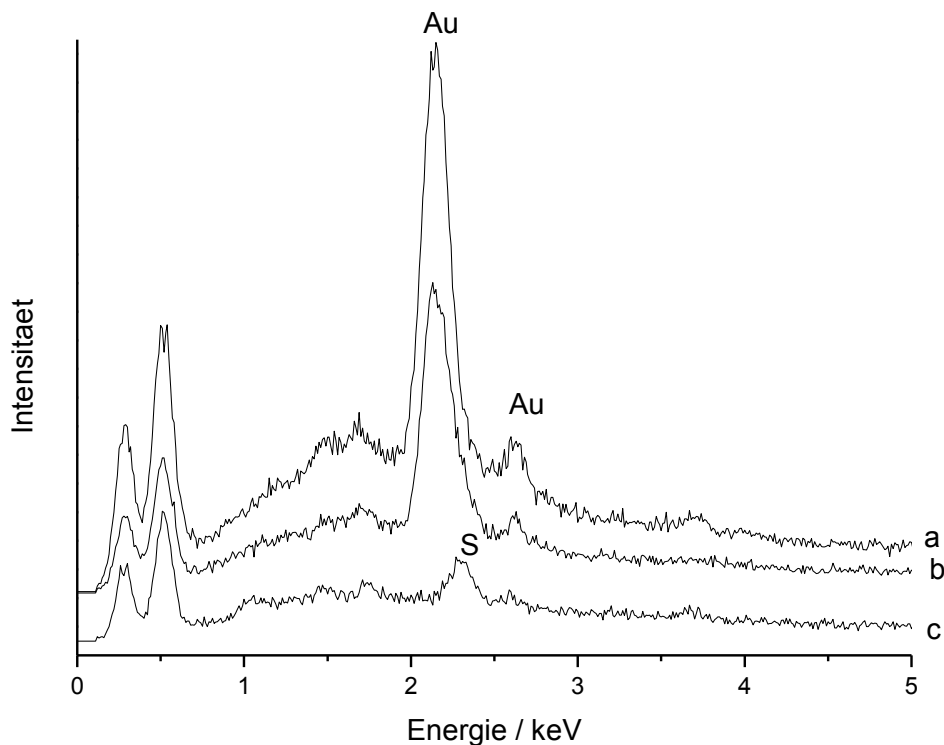
**Abbildung 133:** Mit Goldnanopartikeln dekorierten Vliese A) anionische Fasern B) anionische Fasern mit PEI C) kationische Fasern mit NaPa

In SEM-Aufnahmen sind die auf den Fasern aufliegenden Partikel gut zu erkennen (Abbildung 134).



**Abbildung 134:** SEM-Aufnahmen der mit Goldnanopartikeln beschichteten Fasern A) anionische Fasern B) anionische, mit PEI beschichtete Fasern

Durch EDX-Spektroskopie konnte die Anwesenheit des Goldes in den mit Polyelektrolyten beschichteten Fasern nachgewiesen werden. (Abbildung 135). Das Signal des Goldes für die anionischen Fasern ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt und bestätigt somit, dass die Anlagerung an die mit Polyelektrolyten beschichteten Fasern stärker war, als die Anlagerung an die anionischen Fasern.



**Abbildung 135:** EDX-Spektren der mit Goldnanopartikeln dekorierten Fasern a) anionische Fasern b) anionische Fasern mit PEI c) kationische Fasern mit NaPa

Die Menge Gold in den Fasermatten wurde ermittelt, indem mittels ICP-MS der Gehalt an Gold in der Goldsäurelösung vor und nach Behandlung der Fasermatten

bestimmt wurde. Wie Tabelle 26 zu entnehmen ist, wurde auch hier der Trend bestätigt, dass die mit Polyelektrolyten beschichteten Fasermatten eine deutlich bessere Goldaufnahme gegenüber unbeschichteten Fasern zeigten.

**Tabelle 26:** Durch ICP-MS-Messungen bestimmter Goldgehalt der verschiedenen Vliese

<b>Probe</b>	<b>Gold</b>
<b>Anionisch Fasern</b>	0,15 gew. %
<b>Anionische Fasern mit PEI</b>	1,75 gew. %
<b>Kationische Fasern</b>	0,3 gew. %
<b>Kationische Fasern mit NaPA</b>	1,73 gew. %

## 9 Adhäsion von Faservliesen

Eine große Herausforderung bei der Anwendung elektrogesponnener Fasern ist die deren Haftung auf verschiedenen Substraten. Dabei stellen insbesondere Textilien eine große Herausforderung dar. Bei glatten Oberflächen kann die gesamte untere Lage des Faservlieses mit dem Untergrund interagieren und so zur Haftung beitragen. Bei Textilien und anderen stark strukturierten Oberflächen sind die Wechselwirkungen auf die am höchsten erhobenen Punkte des Untergrundes beschränkt, während das Faservlies sich zwischen diesen Punkten frei aufspannt. Dadurch ist es von besonderer Wichtigkeit, dass an diesen Kontaktpunkten eine starke Haftung auftritt. Es muss darauf geachtet werden, dass die Faserstruktur der elektrogesponnenen Vliese nicht beschädigt wird.

Es wurde für Fasern, welche durch Dispersionselektrospinnen hergestellt wurden und Poly(amid)fasern, bestimmt, wie die Eigenschaften der Polymerfasern und die Behandlung der Substrate vor dem Spinnen und Nachbehandlung der Fasern die Adhäsion der Fasern beeinflussen. Zudem wurden auch Mischfaservliese mit eingearbeiteten Klebstofffasern hergestellt, um die Haftung zu verbessern. Als Substrat wurde ein Mischfaservlies bestehend aus 55% Viskose, 20% Polypropylen, 15% Polyester und 10% Reißbaumwolle (Vileda) eingesetzt.

Die Anhaftung der Fasern wird durch den sogenannten Tesatest ermittelt. Bei diesem standardmäßig angewandten Test der Adhäsion wird ein Klebefilmstreifen mit gleichmäßigem Druck auf der Schicht aufgebracht und ruckartig abgezogen. Die Bewertung der Anhaftung erfolgt durch Betrachtung des Abrissbildes. Dabei wurde beurteilt ob der Bruch am Substrat oder im Faservlies erfolgte, zudem wurde beurteilt ob nicht vom Tesafilm bedeckte Fasern mitgerissen wurden. Ziel war es Proben zu erhalten bei denen der Bruch nicht zwischen dem Substrat und dem Faservlies (Adhäsionsbruch) erfolgte.

### 9.1 Adhäsion von Fasern hergestellt durch „Green Electrospinning“

Zur Herstellung der Fasern mittels Dispersionselektrospinnen wurden folgende zwei Dispersionen eingesetzt:

1. SoLa 2009.1 besteht aus MMA:BA:AMA (Allylmethacrylat) im Verhältnis 3:2:1 ( $T_g$  35 °C)
2. SoLa 2010.2 besteht aus BA und mit 5 mol% MABP ( $T_g$  -48 °C)

Verarbeitet wurden die Dispersionen an einer selbst gebauten Elektrospinnanlage, bei der eine rotierende Scheibe als Elektrode eingesetzt wurde. Diese Anlage erlaubt das Herstellen großflächiger Faservliese. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 7.2 vorgestellten Walzenspinnanlage sind die Scherkräfte der durch die Lösung „schneidenden“ Scheibe geringer. Daher kam es bei Einsatz dieser Elektrodengeometrie zu keiner Konsistenzveränderung der Lösung.

Die Spinnlösungen, bestehen aus 5 gew.% PVA und 20 gew.% Dispersion in Wasser, wurden bei einem Abstand von 40 cm mit einer Spannung von 80 kV versponnen.

- I. SoLa 2009.1
- II. SoLa 2010.2
- III. SoLa 2009.1 / SoLa 2010.2 1:1 gemischt
- IV. SoLa 2009.1 / SoLa 2010.2 gleichzeitig gesponnen
- V. SoLa 2009.1 / SoLa 2010.2 1:1 gemischt auf nassen Grund gesponnen
- VI. SoLa 2010.2 in dünner Schicht auf nassen Grund gesponnen
- VII. SoLa2010.2 auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühtem Grund
- VIII. SoLa2010.1 in dünner Schicht auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühtem Grund
- IX. SoLa 2009.1 auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühtem Grund und nach Spinnen mit verdünnter SoLa2010.2 übersprüht
- X. SoLa 2010.2 auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühtem Grund und nach Spinnen mit verdünnter SoLa2010.2 übersprüht

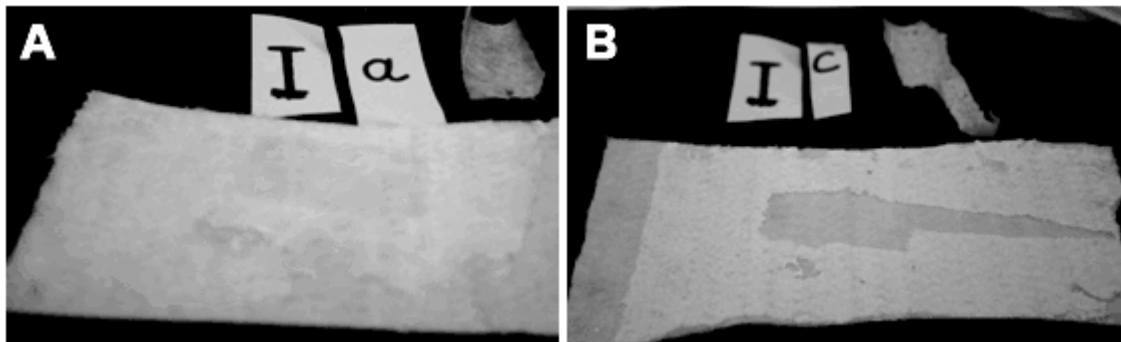
Weiterhin wurde mit jeder dieser Proben wie folgt verfahren:

- a) Keine weitere Behandlung
- b) 30 min bei 60 °C im Ofen
- c) Heizpresse (20 bar) bei Raumtemperatur (eine Minute)
- d) Heizpresse (20 bar) bei 60 °C (eine Minute)

Nachdem sie für 60 min durch UV-Bestrahlung vernetzt worden waren, wurde ein Teil jeder Probe vom Matrixpolymer befreit, indem sie für 60 min bei 60 °C in Wasser gegeben wurden. Getrocknet wurden diese Proben bei 50 °C über Nacht im Trockenschrank.

Alle Proben wurden auf ihre Adhäsion hin untersucht. Generell gab es keinen großen Unterschied zwischen unbehandelten Proben und Proben, die bei 60 °C im Ofen behandelt wurden. Daher gelten, wenn nicht anders angegeben, die Bemerkungen im Folgenden für beide Fälle. Die Behandlung der Proben mit der Heizpresse führte generell zu einer besseren Haftung der Fasern, die Behandlung bei erhöhter Temperatur mehr als die bei Raumtemperatur. Bei den Proben VI-X, die schon vor der Behandlung eine gute Haftung zeigten, verbesserte sich die Haftung, aber das Verhalten änderte sich nicht prinzipiell.

Nach der Wasserbehandlung zeigten die Proben VI-VII sowie II keine relevante Veränderung ihrer Eigenschaften. Es wird daher nur auf die Proben I und III-V eingegangen.



**Abbildung 136:** A) Fasern bestehend aus purer SoLa 2009.1 vor weiterer Behandlung B) Fasern bestehend aus purer SoLa 2009.1 nach Behandlung in der Heizpresse (RT, 20 bar)

Probe I (pure SoLa 2009.1) bestand aus einer „fluffigen“ Faserschicht. Diese zeigte große Tendenz an allem mit dem sie in Kontakt kamen hängen zu bleiben. Die Fasern hafteten schlecht aneinander, es kam beim Tesatest zu einem Kohäsionsbruch. d. h. die oberste Faserlage löste sich, während untere Schichten an dem Vlies hafteten. Doch beruhte der Effekt auf der schlechten Haftung der Fasern aneinander, nicht auf der guten Haftung am Substrat. Die Fasern ließen sich ohne großen Widerstand vom Vlies lösen.

Nach der Behandlung an der Heizpresse verloren die Fasern ihre „Fluffigkeit“, sie bildeten eine kompakte Matte und zeigte beim Tesatest nun einen Adhäsions- statt einen Kohäsionsbruch. Bei der Probe, die bei Raumtemperatur behandelt wurde,

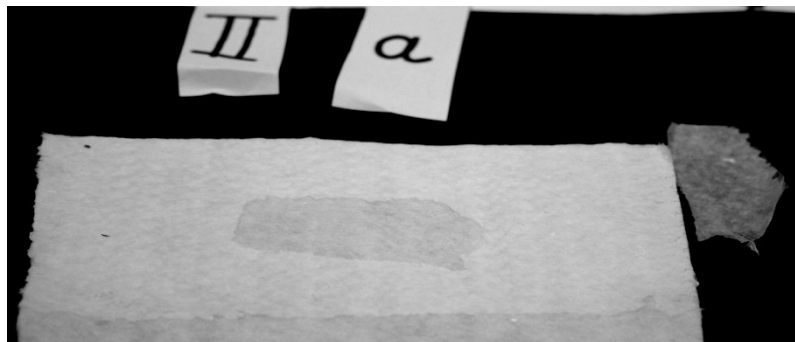


wurde ein Teil der Matte über den Tesastreifen hinaus mitgerissen. Die Haftung war trotz der Verbesserung noch unbefriedigend. (Abbildung 136)



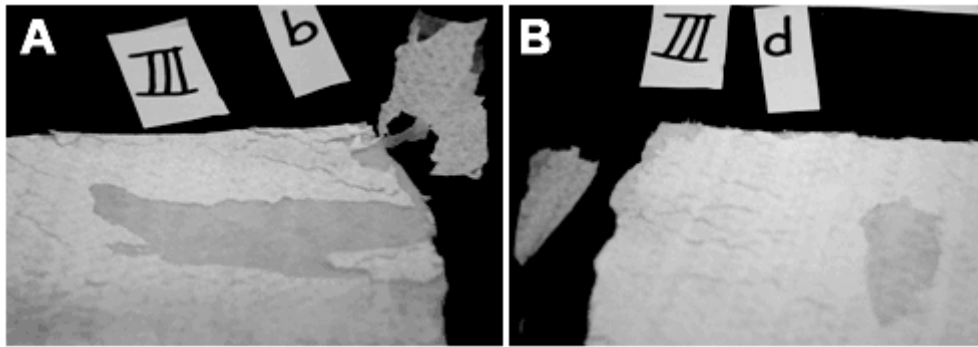
**Abbildung 137:** Fasern bestehend aus purer SoLa 2009.1 nach Wasserbehandlung

Während der Wasserbehandlung löste sich Probe I unabhängig von der Nachbehandlung teilweise vom Untergrund. Die Proben a und b verloren ihre wolleartige Struktur. Insgesamt waren die elektrogesponnenen Vliese nach Herauslösen des stützenden wasserlöslichen Polymers sehr brüchig und mechanisch instabil (Abbildung 137).



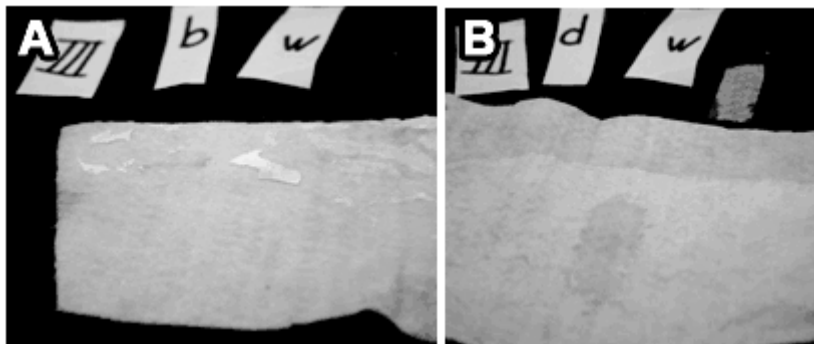
**Abbildung 138:** Fasern bestehend aus purer SoLa 2010.2 vor weiterer Behandlung

Probe II (pure SoLa2010.2) (Abbildung 138) zeigte eine bessere Haftung, die Fasern bildeten ein kompaktes Vlies. Dieses ließ sich stückchenweise vom Untergrund „abpulen“ der Tesatest ergibt einen Adhäsionsbruch d. h., das Vlies löst sich vom Untergrund. Dieses Lösen erfolgt lokal, der Tesafilm riss keine Fasern mit sich, die über seine Grenzen hinausreichen. Die Haftung wurde durch Behandlung an der Heizpresse verbessert, zeigte aber keine prinzipiellen Unterschiede.



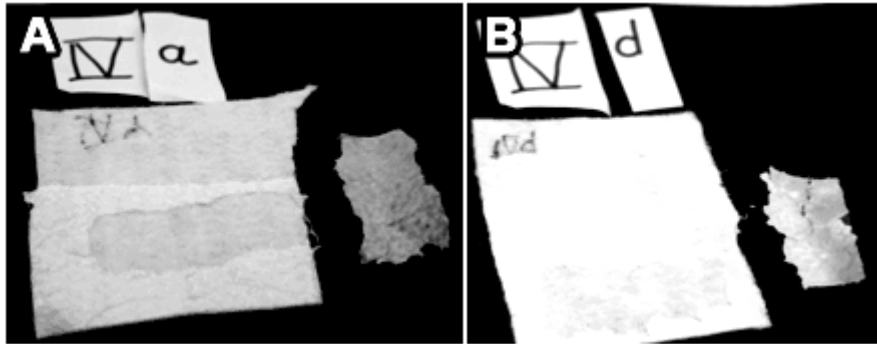
**Abbildung 139:** Fasern bestehend aus einer 1:1 SoLa 2009.1/SoLa 2010.2 Mischung A) nach Wärmebehandlung B) nach Behandlung in einer Heizpresse (60 °C, 20bar)

In Probe III wurde eine 1:1-Mischung beider Dispersionen verwendet, um die positiven Eigenschaften (Kohäsionsbruch und gutes Anhaften) zu vereinen. Die Matte zeigte eine schlechte Anhaftung und ließ sich problemlos vom Untergrund lösen. Die wenig stabile Matte zeigt viele kleine Risse. Beim Tesatest erfolgte ein Adhäsionsbruch und Teile der Matte wurden über die Grenzen des Teststreifens hinaus mitgerissen. Die Behandlung an der Heizpresse bei Raumtemperatur veränderte die Eigenschaften nur unwesentlich, nach Behandlung bei erhöhter Temperatur jedoch ließ sich die Matte nicht mehr großflächig vom Untergrund lösen. Der Adhäsionsbruch beim Tesatest erfolgte nun auch nur noch am Teststreifen und nicht mehr über diesen hinaus (Abbildung 139).



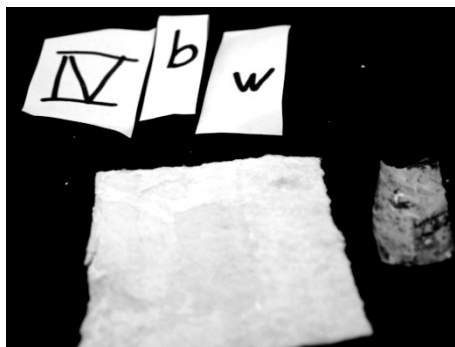
**Abbildung 140:** Wasserbehandelte Fasern bestehend aus einer 1:1 SoLa 2009.1/SoLa 2010.2 Mischung A) nach Wärmebehandlung B) nach Behandlung in einer Heizpresse (60 °C, 20bar)

Bei Probe III lösten sich die Proben, die nicht an der Heizpresse bearbeitet worden waren, bei Wasserbehandlung vom Untergrund. Die an der Heizpresse bearbeiteten Fasern dagegen hatten ihre Eigenschaften nur unwesentlich geändert (Abbildung 140).



**Abbildung 141:** Fasern bestehend aus parallel gesponnener SoLa 2009.1 und SoLa 2010.2 A) vor weiterer Behandlung B) nach Behandlung in der Heizpresse (60 °C, 20 bar)

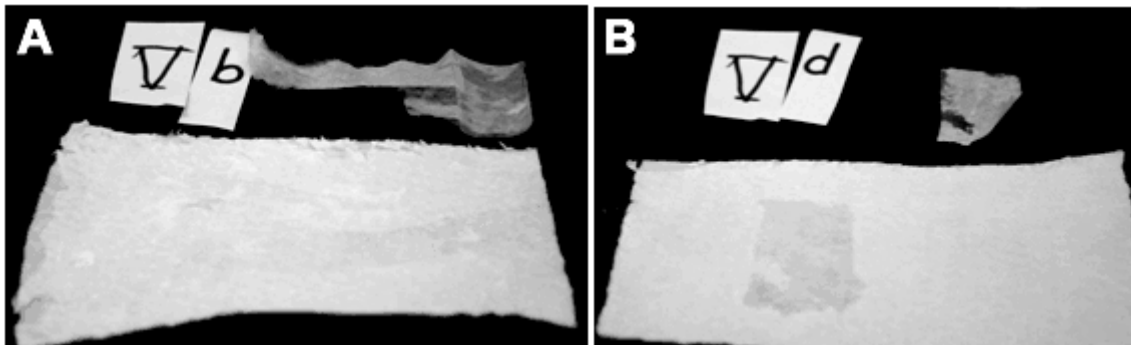
Eine weitere Möglichkeit der Kombination beider Dispersionen ist ein paralleles Spinnen der Dispersionen um ein Mischfaservlies bestehend aus beiden Fasertypen zu erhalten. Probe IV zeigte eine extrem schlechte Anhaftung. Z.T. löste sich das Vlies alleine durch Luftbewegung. So war es nicht verwunderlich, dass beim Tesatest ein Adhäsionsbruch stattfand und der Tesastreifen große Teile des Nanofaservlieses mitriss. Nach Behandlung an der Heizpresse haftete die Fasermatte zumindest so gut am Vlies, dass sie nicht mehr von alleine abfielen. Bei Heizpressen bei erhöhter Temperatur war die Haftung gut genug, dass sich die Matte nicht mehr großflächig abziehen lies und beim Tesatest das Ablösen vom Substrat nur am Streifen erfolgte (Abbildung 141).



**Abbildung 142:** Wasserbehandelte Fasern bestehend aus parallel gesponnener SoLa 2009.1 und SoLa 2010.2 nach Wärmebehandlung

Bei Probe IV wurde die Anhaftung durch die Wasserbehandlung etwas verbessert. Die Matten ließen sich nicht mehr großflächig vom Untergrund abheben. Es wurden keine Fasern über den Bereich des Tesafilmes mitgezogen. (Abbildung 142) Die Fasermatte war nach der Wasserbehandlung brüchiger als zuvor. Es scheint als hätte das Entfernen des stützenden Matrixpolymeres ermöglicht, dass die Fasern mit niedrigerem Glaspunkt durch Verfilmen als Haftpunkte wirken, während andererseits

das Entfernen des PVA in den Fasern mit höheren Glaspunkten die Sprödigkeit erhöhte.



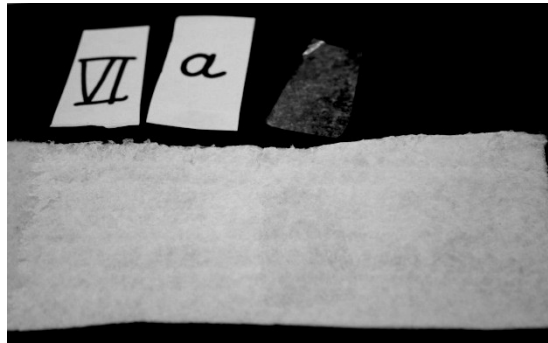
**Abbildung 143** A) Faserschicht bestehend aus einer 1:1 SoLa 2009.1/SoLa 2010.2 Mischung auf nassen Grund gesponnen nach Wärmebehandlung B) Fasern bestehend aus einer 1:1 SoLa 2009.1/SoLa 2010.2 Mischung auf nassen Grund gesponnen nach Behandlung in der Heizpresse (60 °C, 20 bar)

In Probe V wurde eine 1:1-Mischung beider Dispersionen auf nassen Grund gesponnen. Es bildete sich eine schichtartige Fasermatte aus, bei der teilweise die obere Schicht der Fasern flächig von darunterliegenden Schichten abzulösen war. Dieser Effekt war bei der wärmebehandelten Matte stärker ausgeprägt als bei der unbehandelten Matte, die sich größtenteils in einem von Untergrund löst. Der Tesatest führte bei der wärmebehandelten Matte zu einem Kohäsionsbruch zwischen den Faserschichten, dabei wurde die obere Schicht großflächig vom Tesastreifen mitgerissen. Bei der unbehandelten Matte löste sich die Faserschicht flächig vom Substrat. Nach der Behandlung an der Heizpresse konnten die Fasern nicht mehr flächig vom Substrat abgezogen werden und der Adhäsionsbruch fand nur noch am Tesafilm statt (Abbildung 143).



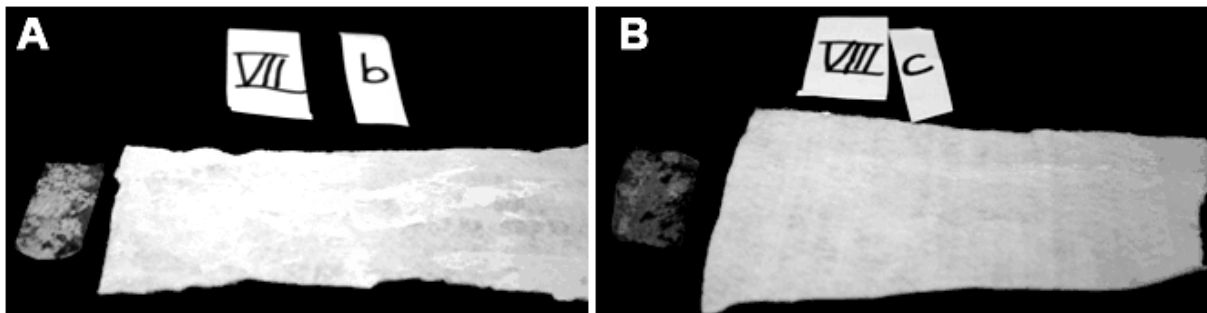
**Abbildung 144:** Wasserbehandelte Fasern bestehend aus einer 1:1 SoLa 2009.1/SoLa 2010.2 Mischung auf nassen Grund gesponnen

Auch bei Probe V wurde die Matte durch das Entfernen des PVA etwas brüchiger. Der Bruch beim Tesatest erfolgt daher direkt am Streifen. Die Haftung hat sich durch die Wasserbehandlung kaum verändert. (Abbildung 144)



**Abbildung 145:** Fasern bestehend aus SoLa 2010.2, auf nassen Grund gesponnen vor weiter Behandlung

Bei Probe VI wurde eine dünne Schicht SoLa2010.2 auf nassen Untergrund gesponnen. Die Fasern zeigen eine gute Haftung und ließen sich nur schwer vom Untergrund lösen. Der Tesatest zeigte einen Adhäsionsbruch direkt an dem Film. Es wurden einige Fasern des Substrates mitgerissen (Abbildung 145).

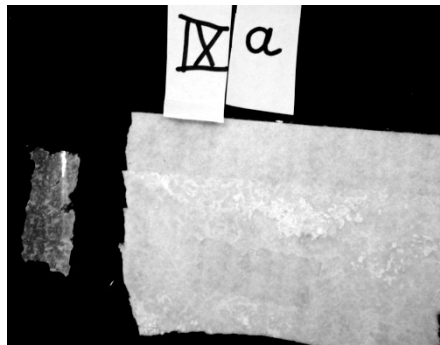


**Abbildung 146:** A) Faserschicht bestehend aus SoLa 2010.2, auf mit verdünnter SoLa 2010.2 benetztem Substrat gesponnen nach Wärmebehandlung B) dünne Faserschicht bestehend aus SoLa 2010.2, auf mit verdünnter SoLa 2010.2 benetztem Substrat gesponnen nach Behandlung in der Heizpresse (R.T, 20 bar)

Bei Probe VII und VIII wurde SoLa2010.2 auf einen Untergrund gesponnen, der zuvor mit auf 4 gew.% verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (ohne PVA) benetzt wurde. Dabei wurde das Substrat für verschiedene Zeiträume besponnen (Probe VII für 60min und Probe VIII für 30 min).

Die Proben zeigte eine hervorragende Haftung. Der Tesatest ergab einen teilweisen Adhäsionsbruch; es wurde nicht das gesamte Vlies vom Untergrund gelöst. Einige Stellen zeigten eine Haftung gut genug, um ein Ablösen des Materials durch den Tesatest zu verhindern. Der Effekt war nicht gleichmäßig über die Probe verteilt. Bei

Probe VIII ergab der Tesatest einen Adhäsionsbruch, es werden auch gelbe Fasern des Substrates mitgerissen (Abbildung 146).



**Abbildung 147:** Faserschicht bestehend aus SoLa 2009.1, auf mit verdünnter SoLa 2010.2 benetzten Substrat gesponnen und nach dem Spinnen mit verdünnter SoLa 2010.1 besprüht vor Behandlung

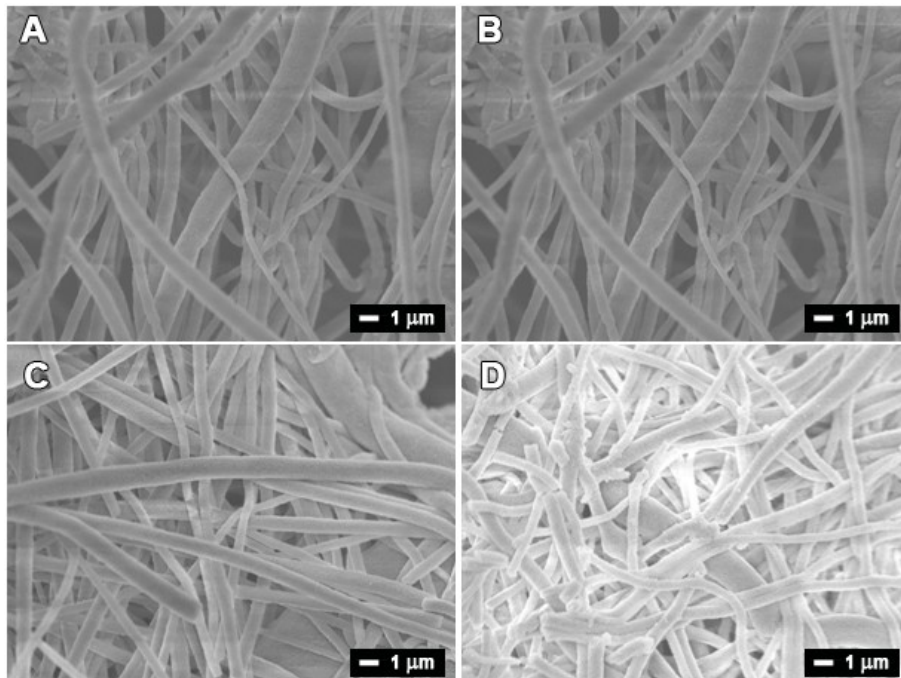
In Probe IX wurde SoLa 2009.1 auf SoLa2010.1 benetztes Vlies gesponnen. Um die Fasern miteinander zu verkleben, wurde die Matte anschließend mit der verdünnten SoLa 2010.2 übersprüht. Die Matte zeigte eine gute Anhaftung, wobei die wärmebehandelte Matte etwas besser haftete. Der Tesatest ergab einen Adhäsionsbruch etwas über den Bereich des Tesastreifens hinaus (Abbildung 147).



**Abbildung 148:** Faserschicht bestehend aus SoLa 2010.2, auf mit verdünnter SoLa 2010.2 benetzten Substrat gesponnen nach dem Spinnen damit besprüht vor Behandlung

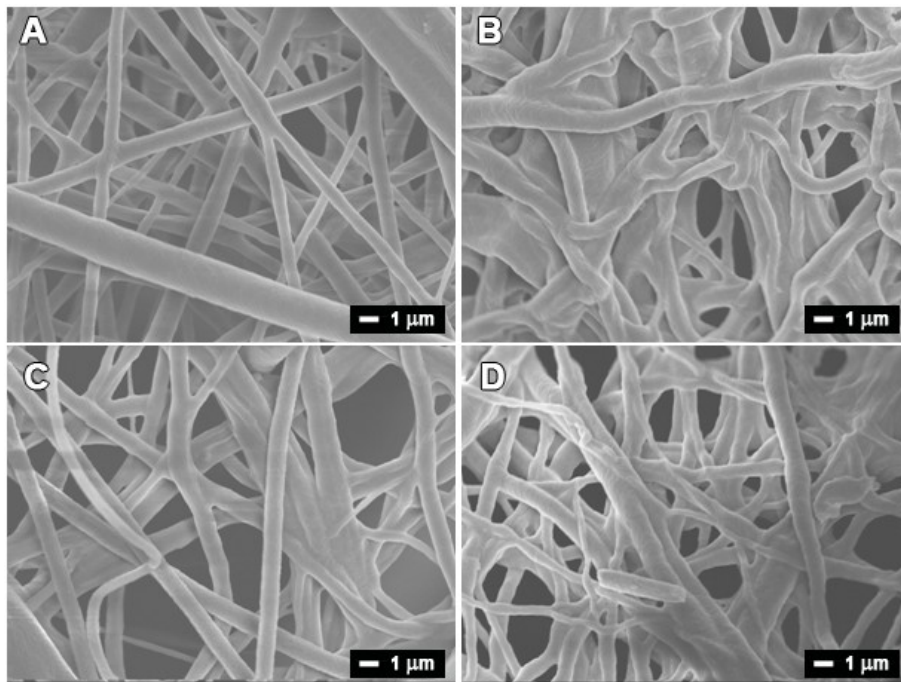
In Probe X wurde SoLa 2010.2 auf SoLa2010.1 benetztes Vlies gesponnen. Um die Fasern miteinander zu verkleben, wurde die Matte anschließend mit der verdünnten SoLa 2010.2 übersprüht. Die Fasern haften extrem gut und lassen sich nicht vom Substrat lösen. Beim Tesatest löst sich die Fasermatte nur teilweise vom Untergrund. Es werden einige gelbe Fasern des Substrates mitgerissen (Abbildung 148).

Der Einfluss der Behandlungen auf die Faserstruktur wurde durch SEM-Aufnahmen überprüft. Der Übersicht halber sind im Folgenden nur die beiden Extremfälle der Nachbehandlung a=ohne Nachbehandlung und b=20bar bei 60 °C dargestellt.



**Abbildung 149** SEM Aufnahme von A) Probe Ia vor Wasserbehandlung B) Probe Ia nach Wasserbehandlung C) Probe Id vor Wasserbehandlung D) Probe Id nach Wasserbehandlung

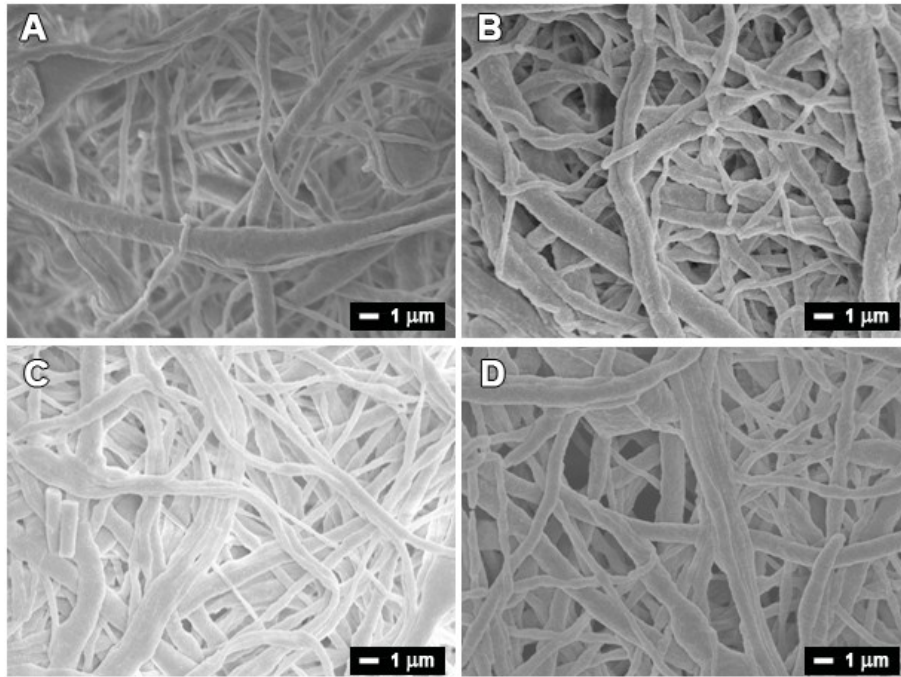
Probe I (pure SoLa 2009.1) zeigte in den SEM-Aufnahmen gleichförmige Faserstrukturen, die deutlich separiert nebeneinander vorlagen. Die Fasern zeigten keinerlei Tendenz, an den Kontaktstellen zu verschmelzen. Daher war die Interaktion der Fasern miteinander gering. Dies erklärt die wattige Struktur der Proben und die Tendenz einzelner Fasern, sich aus dem Vlies zu lösen. Es konnte beim Vergleich in Abbildung 149 kein großer Einfluss des Heizpressens auf die Faserstruktur nachgewiesen werden. Lediglich eine etwas kompaktere Vliesstruktur fiel auf. Das Entfernen des Matrixpolymers führte durch Kapillareffekte zu einem Kollabieren der Faserzwischenräume, dies ist ein Phänomen, welches auch bei Flüssigkeitskontakt mit anderen Fasermaterialien (z. B. Poly(amid)) auftritt und ist nicht auf die Entfernung des Matrixpolymers zurückzuführen. Die wasserbehandelten Fasern zeigten Bruchstellen, da sie aus vernetzten, nicht verschmolzenen Partikeln bestanden und durch den Verlust des verbindenden PVAs spröde wurden. Dieses Ergebnis deckte sich gut mit den gemachten Beobachtungen, dass die Vliese nach der Wasserbehandlung brüchig waren.



**Abbildung 150** SEM Aufnahme von A) Probe IIa vor Wasserbehandlung B) Probe IIa nach Wasserbehandlung C) Probe IIc vor Wasserbehandlung D) Probe IIc nach Wasserbehandlung

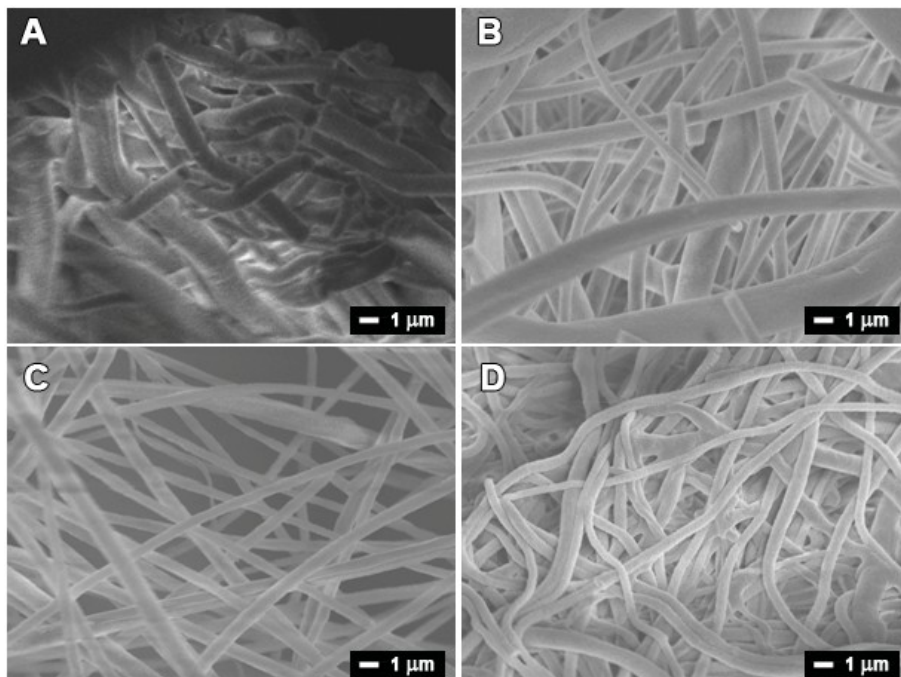
Die Fasern der Probe II (pure SoLa2010.2) zeigten in Abbildung 150 deutliche Tendenzen an Kontaktstellen miteinander zu verschmelzen. Dadurch ergibt sich eine gute Adhäsion der Fasern miteinander. Aufgrund der relativ dichten Faserstruktur war es nicht möglich eine Kontaktstelle zwischen Substrat und elektrogesponnenen Fasern zu betrachten, aber es kann auch hier davon ausgegangen werden, dass ein gewisses Anschmiegen der weichen Fasern an den Untergrund erfolgte und so eine gute Haftung ermöglichte. Auch bei dieser Probe kam es durch die Wasserbehandlung zu einem Kollabieren der Vlieshohlräume. Es zeigten sich hier keine Bruchstellen, da die weichen Partikel während des Elektrosinnens verschmelzen konnten und daher auch ohne Matrixpolymer kompakte geschmeidige Fasern bildeten. Druckbehandlung resultierte in keinem Verlust der Faserstruktur, brachte dennoch die Fasern dichter aneinander und erhöhte so die Zahl an adhäsionsverbessernden Kontaktpunkten. Dies zeigte sich in einer besseren Adhäsion der Fasern nach der Druckbehandlung.





**Abbildung 151** SEM Aufnahme von A) Probe IIIa vor Wasserbehandlung B) Probe IIIa nach Wasserbehandlung C) Probe IIIId vor Wasserbehandlung D) Probe IIIId nach Wasserbehandlung

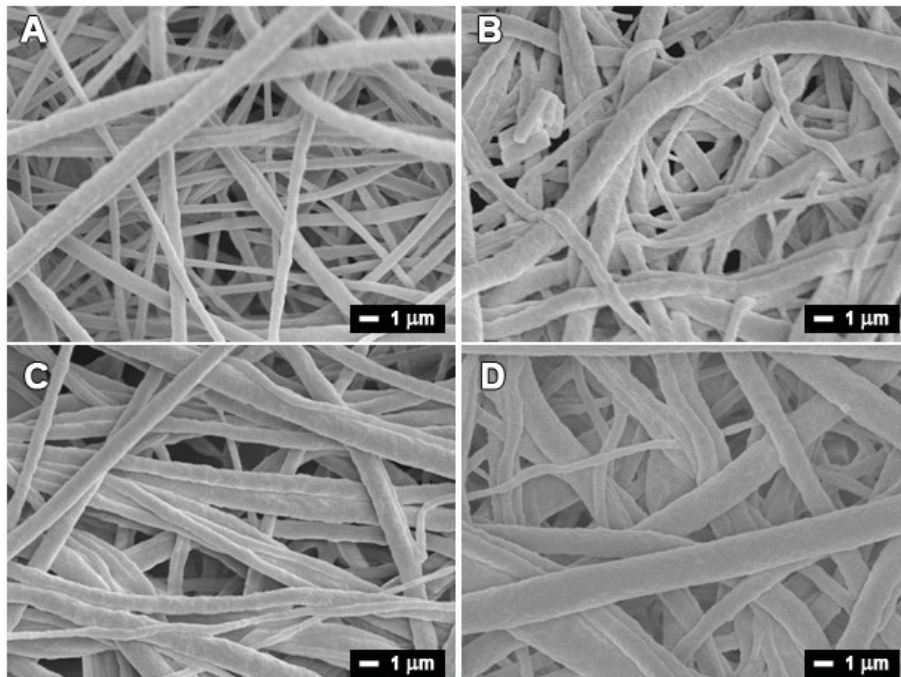
In Probe III kommt es weder durch die Druck/Wärmebehandlung noch durch die Wasserbehandlung zu einer deutlichen Änderung der Struktur (Abbildung 151).



**Abbildung 152:** SEM Aufnahme von A) Probe IVa vor Wasserbehandlung B) Probe IVa nach Wasserbehandlung C) Probe IVId vor Wasserbehandlung D) Probe IVId nach Wasserbehandlung

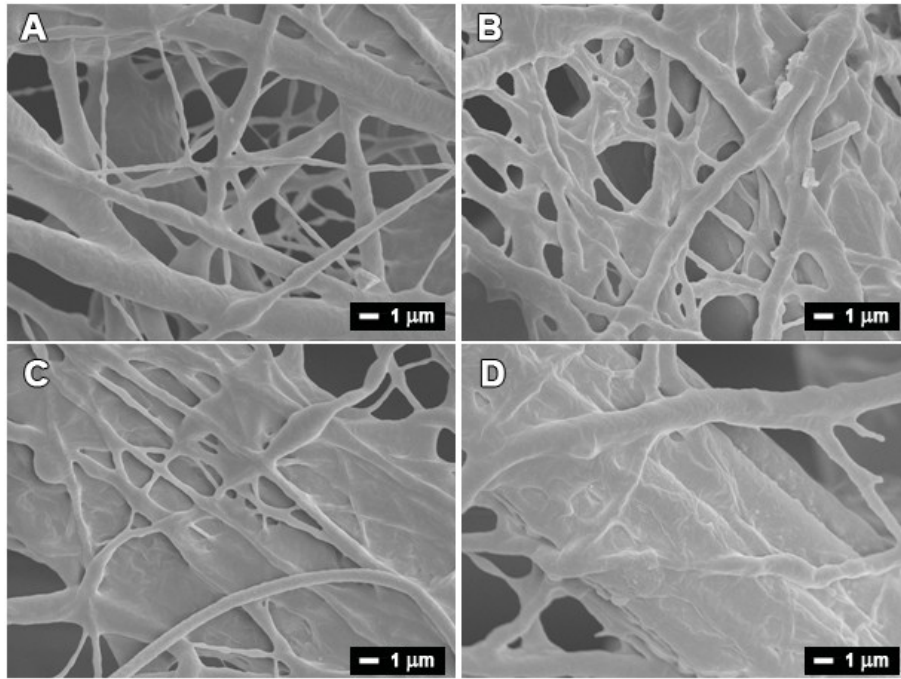
Bei Probe IV dem Mischfaservlies aus beiden Dispersionsfasern zeigte sich ebenfalls kein großer Einfluss der Behandlung auf die Faserstruktur, lediglich nach Einsatz der Heizpresse und Wasserbehandlung war ein leichtes Verdichten der Faserstruktur

erkennbar. Dies spiegelte sich in der verbesserten Anhaftung dieser Probe wieder (126).



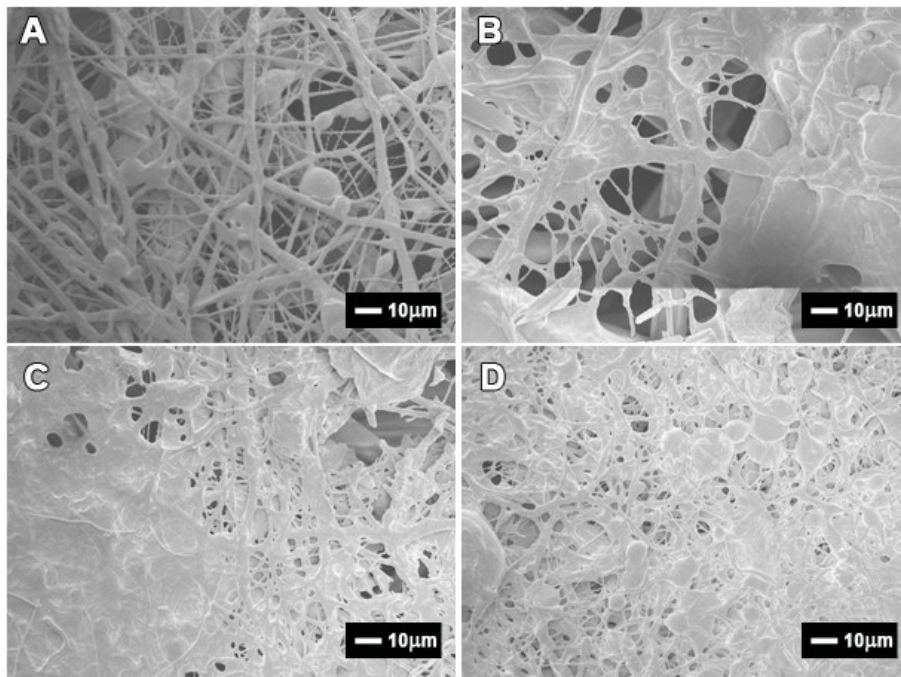
**Abbildung 153** SEM Aufnahme von Probe A) Probe Va vor Wasserbehandlung B) Probe Va nach Wasserbehandlung C) Probe Vd vor Wasserbehandlung D) Probe Vd nach Wasserbehandlung

In Probe V wurde eine 1:1-Mischung beider Dispersionen auf nassen Grund gesponnen. Es ließ sich in SEM-Aufnahmen (Abbildung 153) kein Unterschied zu den auf trockenem Grund gesponnenen Fasern der 1:1-Mischung (Abbildung 151) erkennen. Dies bestätigte sich auch durch die ähnlichen Ergebnisse im Tesatest.



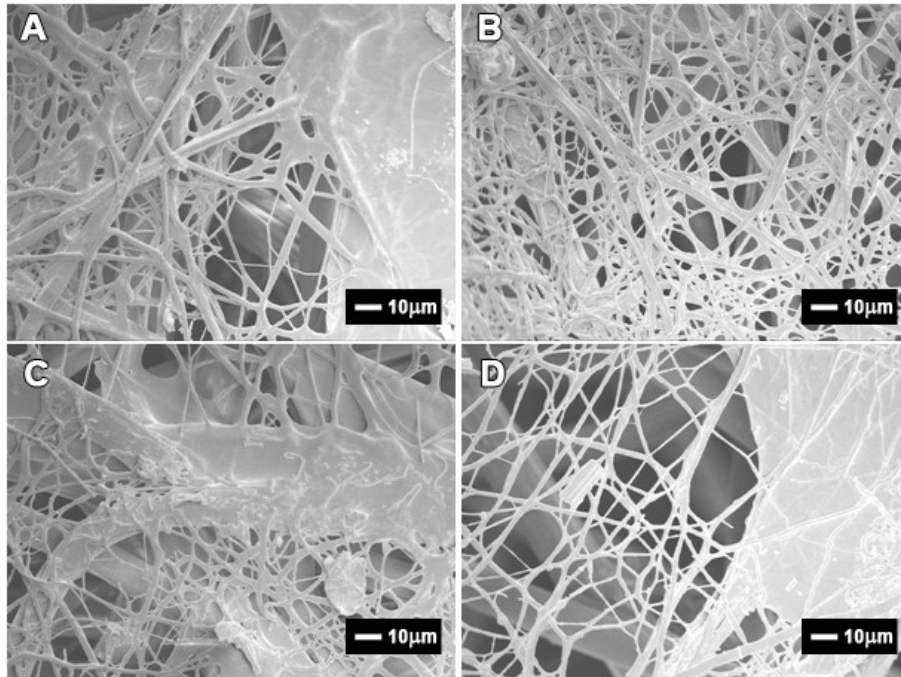
**Abbildung 154** SEM Aufnahme von A) Probe VIa vor Wasserbehandlung B) Probe VIa nach Wasserbehandlung C) Probe VIId vor Wasserbehandlung D) Probe VIId nach Wasserbehandlung

Bei Probe VI, die in einer dünnen Schicht SoLa2010.2 auf nassen Untergrund gesponnen worden war, ist die Anhaftung der elektrogesponnenen Fasern auf den Fasern des Substrates nach der Druckbehandlung in Abbildung 154 gut zu erkennen. Die gute Haftung wurde im Tesatest bestätigt.



**Abbildung 155** SEM Aufnahme von A) Probe VIIa vor Wasserbehandlung B) Probe VIIa nach Wasserbehandlung C) Probe VIIId vor Wasserbehandlung D) Probe VIIId nach Wasserbehandlung

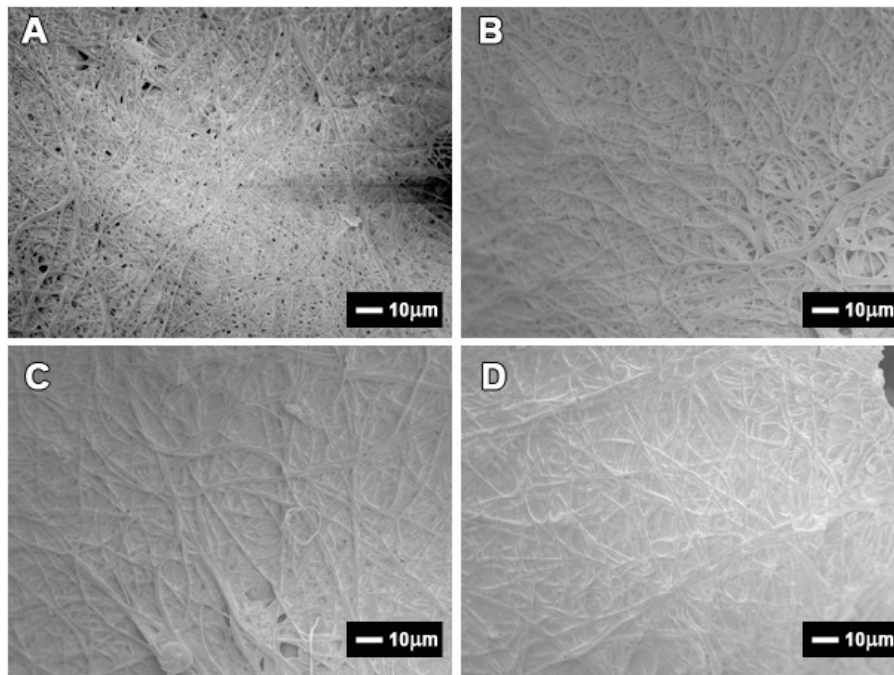




**Abbildung 156:** SEM Aufnahme von A) Probe VIIId vor Wasserbehandlung B) Probe VIIId nach Wasserbehandlung C) Probe VIIId vor Wasserbehandlung D) Probe VIIId nach Wasserbehandlung

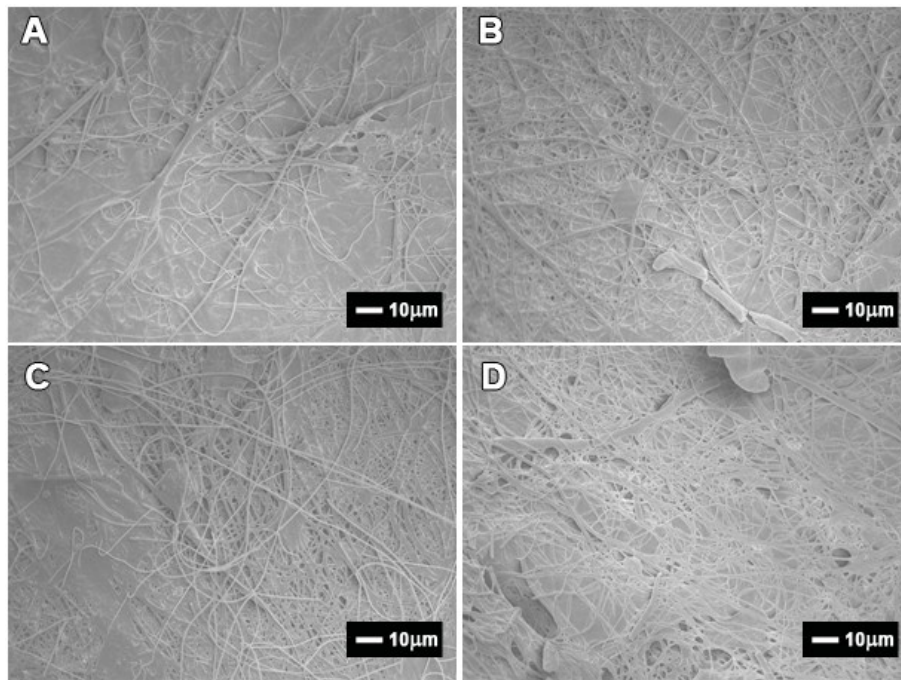
Bei Probe VII (Abbildung 155) und Probe VIII (Abbildung 156) wurde SoLa2010.2 mit unterschiedlicher Schichtdicke auf einen Untergrund gesponnen, der zuvor mit auf 4 gew.% verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (ohne PVA) benetzt worden war. Besonders in Abbildung 155 C kann man gut erkennen, dass neben Flächen mit erhaltener Faserstruktur auch verklebte Bereiche vorliegen. Der Optische sehr große unterschied zwischen Abbildung 155 A und D ist vermutlich mehr auf die zufällige Anwesenheit eines verklebten Gebietes im Abschnitt der zu SEM-Aufnahmen gewählten Probe zurückzuführen, als auf die durch Heizpressen auftretende Verdichtung der Fasern.

Das Auftreten solcher gut verhafteten Gebiete wird durch den nur teilweise auftretenden Adhäsionsbruch beim Tesatest bestätigt.



**Abbildung 157:** SEM Aufnahme von A) Probe IXa vor Wasserbehandlung B) Probe IXa nach Wasserbehandlung C) Probe IXd vor Wasserbehandlung D) Probe IXd nach Wasserbehandlung

In Probe IX wurde SoLa 2009.1 auf SoLa2010.1 benetztes Vlies gesponnen. Um die Fasern miteinander zu verkleben, wurde die Matte anschließend mit der verdünnten SoLa 2010.2 übersprüht. Die Faserstruktur war zwar weitestgehend noch erhalten, aber über große Flächen lagen die Fasern in Film eingebettet vor. Die mit Heizpresse behandelten Fasern in Abbildung 157 schienen stärker verfilmt zu sein. Doch auch hier könnte dieser Eindruck von zufälligerem Auftreten verklebter Stellen im Bereich der SEM-Probe stammen. Denn die, ähnlich wie Probe IX hergestellte, Probe X (Spinnlösung SoLa 2010.1) (Abbildung 158) zeigt bei den in der Heizpresse behandelten Proben (Abbildung 158 C und D) eine besser ausgeprägte Faserstruktur als in der unbehandelten Probe (Abbildung 158 A). Bei beiden Proben bestätigt der Tesatest die gute Anhaftung des elektrogewebenen Vlieses durch die Verklebung.



**Abbildung 158** SEM Aufnahme von A) Probe Xa vor Wasserbehandlung B) Probe Xa nach Wasserbehandlung C) Xd vor Wasserbehandlung D) Xd nach Wasserbehandlung

Eine Übersicht über die Ergebnisse des Tesatests für alle untersuchten Proben ist in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Übersicht über die Ergebnisse des Tesatests

Probe	a		b		c		d	
	Ersteindruck	Tesatest	Ersteindruck	Tesatest	Ersteindruck	Tesatest	Ersteindruck	Tesatest
I	Watteartig, einzelne Fasern lösen sich aus dem Vlies	Kohäsionsbruch	Watteartig, einzelne Fasern lösen sich aus dem Vlies	Kohäsionsbruch	Haftet sehr schlecht	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	Lässt sich flächig abziehen	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
I w	Hat sich z.T. vom Untergrund gelöst, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Hat sich z.T. vom Untergrund gelöst, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Hat sich vom Untergrund gelöst	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Hat sich z.T. vom Untergrund gelöst, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
II	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
II w	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
III	Lässt sich komplett abziehen rissige Fasermatte	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	Lässt sich komplett abziehen, rissige Fasermatte	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	Lässt sich komplett abziehen	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
III w	Hat sich vom Untergrund gelöst	-	Hat sich vom Untergrund gelöst	-	In Fragmenten abziehbar, rissige Matte	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar, rissige Matte	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
IV	Lässt sich komplett abziehen	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	Lässt sich komplett abziehen	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	Lässt sich komplett abziehen	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit
IV w	In Fragmenten abziehbar, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Lässt sich in Fragmenten abziehen, brüchig	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
V	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch, zieht Vlies neben Tesastreifen mit	In Fragmenten abziehbar	Kohäsionsbruch, zieht obere Faserschicht neben Tesastreifen mit	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
V w	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	In Fragmenten abziehbar	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
VI	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
VI w	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen

## Adhäsion von Faservliesen

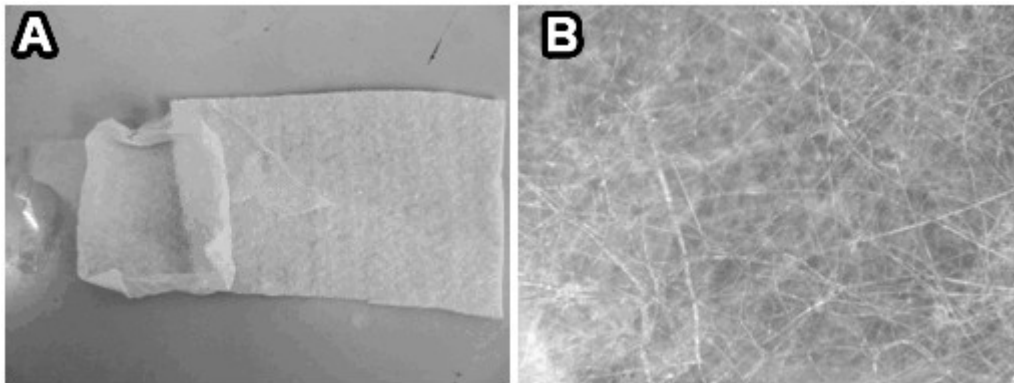
Probe	a		b		c		d	
	Ersteindruck	Tesatest	Ersteindruck	Tesatest	Ersteindruck	Tesatest	Ersteindruck	Tesatest
VII	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
VII w	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
VIII	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern
VIII w	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern
IX	Gute Haftung an benetzten Stellen	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung an benetzten Stellen	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung an benetzten Stellen	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung an benetzten Stellen	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
IX w	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen
X	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern
X w	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern	Gute Haftung	Adhäsionsbruch unter Tesastreifen, Ablösen von Substratfasern



## 9.2 Poly(amid)fasern

Poly(amid) 6 kann aus Ameisensäure in einer weiten Spanne von Konzentrationen verarbeitet werden und bildet dabei ein gleichmäßiges Faservlies mit guten mechanischen Eigenschaften.<sup>141</sup>

Trotz aller Vorteile besitzen die elektrogesponnenen Fasern auch Nachteile, so ist die Adhäsion der Fasern auf dem Substrat, sowie die Wechselwirkung der Fasern miteinander nur sehr schwach. So liegen die elektrogesponnenen Vliese nur lose auf dem Substrat auf und werden bei Durchführung des Tesatestes vollständig vom Untergrund abgehoben (Abbildung 159).



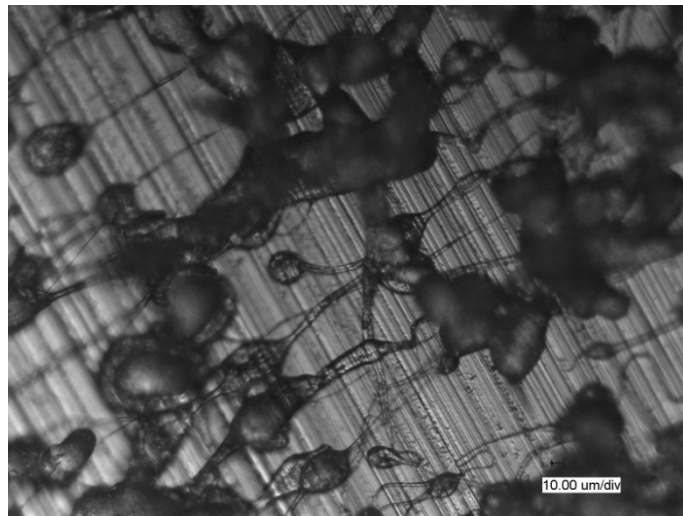
**Abbildung 159:** A) Tesatest an einer PA6-Nanofasern-Schicht B) Digitalmikroskopaufnahme von Poly(amid)nanofasern

Um die Haftung der Fasern zu verbessern, wurde ein Schmelzkleber aus Polybutylen verarbeitet (ECO-T, Rapid), dieser zeigte einen Schmelzpunkt bei 75 °C. Die Idee war, dass Verklebungspunkte, die in ihren Dimensionen den elektrogesponnenen Fasern ähneln, die Faserstruktur weniger beeinflussen als großflächige Verklebungspunkte.

Zunächst wurde die Löslichkeit des Schmelzklebers bestimmt, dabei wurden Toluol, THF und Chloroform als geeignete Lösungsmittel festgestellt. Bei Konzentrationen über 15 gew.% lagen die Lösungen mit THF und Chloroform als Gel vor.

Die Verspinnbarkeit der Lösungen mit Feststoffgehalten von je 5, 10 und 15 gew.% wurde untersucht. Bei fast allen anderen Proben kam es zur Ausbildung von Polymertröpfchen. Nur bei der Lösung mit 10 gew.% Polymer in Chloroform wurden Fasern gebildet. Diese Fasern enthielten viele Beads (Abbildung 160). Eine weitere

Erhöhung des Polymeranteiles war für die Chloroformlösung nicht möglich, da sonst ein Gel entstand.



**Abbildung 160:** Digitalmikroskopaufnahme von Elektrogesponnenen aus Polybutylen versponnen aus Chloroform (10 gew.%)

Um geeignete Spinnlösungen zu finden, wurden mit einem Polymergehalt von 15 gew.% Lösungsmittelmischungen untersucht. Um die Spinneigenschaften der Lösungen zu verbessern, wurde das Salz Benzyltriethylammoniumchlorid eingesetzt. Folgende Mischungen wurden untersucht:

Toluol :  $\text{CHCl}_3$  = 1:1, 1:3, 1:5, 3:1 und 5:1 (ohne und mit Salz Benzyltriethylammoniumchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , 0,1 gew.%).

Toluol : THF = 1:1, 1:3, 1:5, 3:1 und 5:1 (ohne und mit Salz Benzyltriethylammoniumchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , 0,1 gew.%).

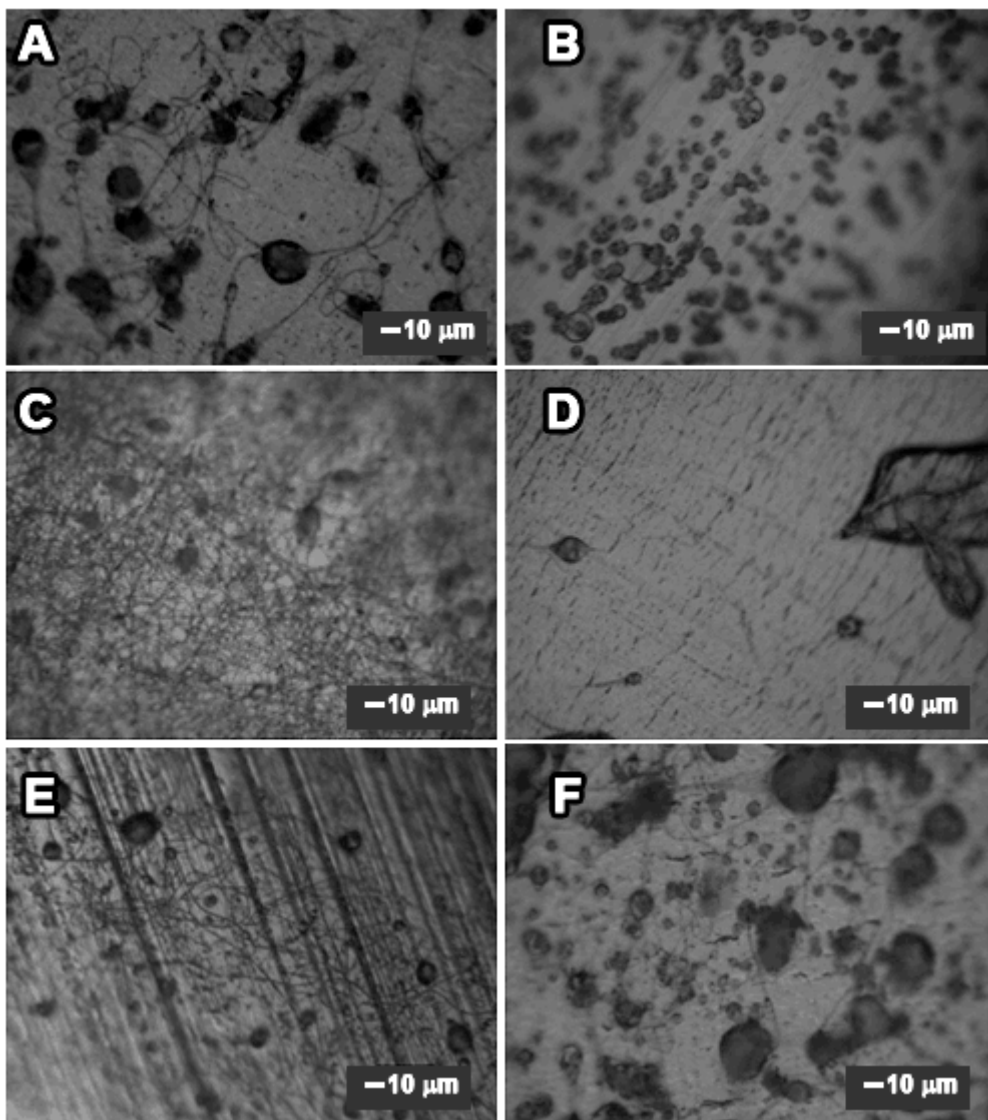
$\text{CHCl}_3$  : THF = 1:1, 1:3, 1:5, 3:1, 5:1 7:1 und 9:1 (ohne und mit Salz Benzyltriethylammoniumchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , 0,1 gew.%).

Toluol :  $\text{CHCl}_3$  : THF = 1:1:1, 1:3:1, 3:1:1 und 1:1:3 (ohne Salz)

Die Lösungen wurden an der selbst gebauten Pilotanlage bei Abständen von 40 cm mit einer Spannung von 80 kV verarbeitet. Problematisch war, dass die nicht Toluol enthaltenden Lösungen nur bei leicht erhöhter Temperatur (ca. 40 °C) spinnbar waren, bei Raumtemperatur erstarrte die Lösung zu einem Gel. Um bei leicht erhöhten Temperaturen zu spinnen, wurde ein spezielles beheizbares Lösungsmittelbehältnis für die Pilotanlage entworfen. Dieses bestand aus einem

hohlwandigen Behältnis, durch dessen Wände mit einem Thermostat beheiztes Silikonöl geleitet werden kann.

Fasern wurden nur bei den  $\text{CHCl}_3$  : THF Mischungen mit einem Verhältnis von 5:1 (Abbildung 161 A B) 7:1 (Abbildung 161 C und D) und 9:1 (Abbildung 161 E und F) gebildet. Die Zugabe eines Salzes zur Erhöhung der Leitfähigkeit verbesserte die Faserstruktur deutlich.

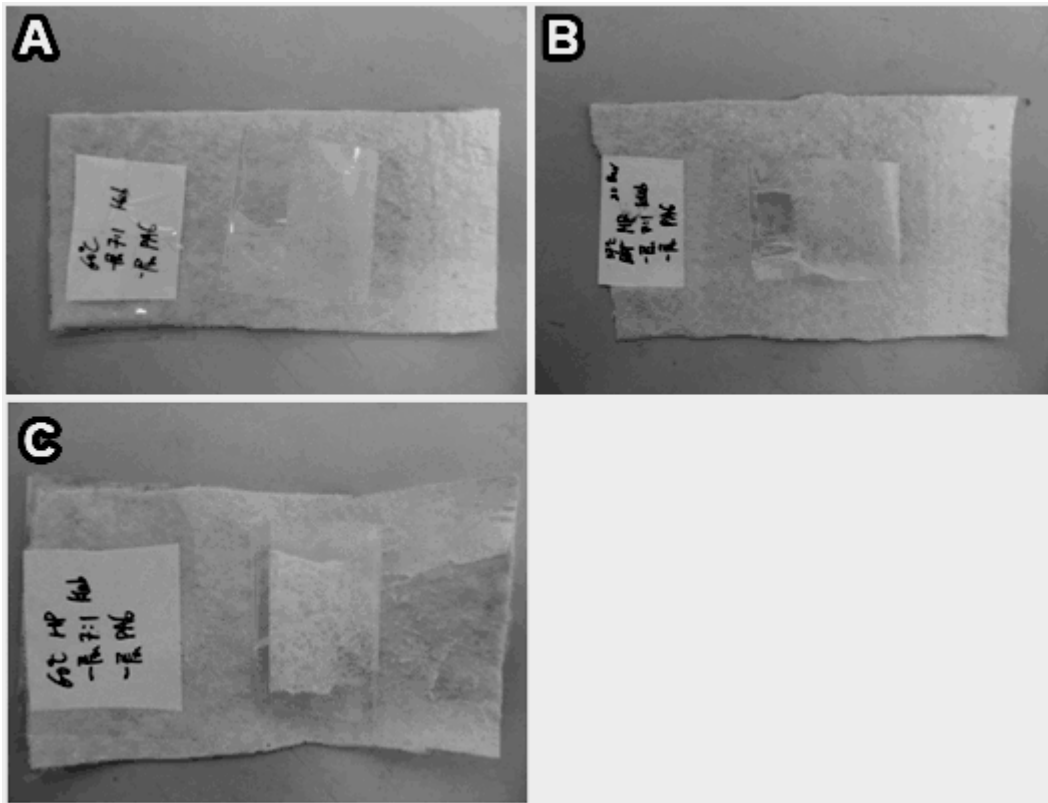


**Abbildung 161** Elektrogesponnene Polybutylenfasern versponnen aus Lösungen mit 15 gew.% Polymer in verschiedene Lösungsmittelgemischen A)  $\text{CHCl}_3$  : THF = 5 : 1 (ohne Salz), B) T: THF = 1:1 (mit Salz) C) 7:1 mit Salz D) 7:1 ohne Salz E) 9:1 mit Salz F) 9:1 ohne Salz

Um Poly(amid)fasern herzustellen, wurde eine Lösung von 20 gew.% PA6 in Ameisensäure hergestellt.

In einem ersten Experiment wurde zunächst eine Schicht aus Polybutylenfasern auf das Substrat gesponnen (Klebstoff in  $\text{CHCl}_3$  : THF = 7:1 mit Salz), dann eine Schicht der Poly(amid)fasern aufgebracht. Ein Teil der Probe wurde im Ofen für 60 min auf

60 °C erhitzt. Eine zweite Probe wurde bei RT mit 20 bar in sowie eine dritte Probe bei 60 °C und 20 bar in einer Heizpresse behandelt. Alle drei Proben wurden einen Tesatest unterzogen und zeigten eine gute Haftung. Es erfolgte entweder ein Kohäsionsbruch im Nanofaservlies (60 °C im Ofen, 20 bar bei RT, Abbildung 162 A und B) oder ein Mitreißen der Fasern des Substrates (60 °C bei 20bar, Abbildung 162 C)

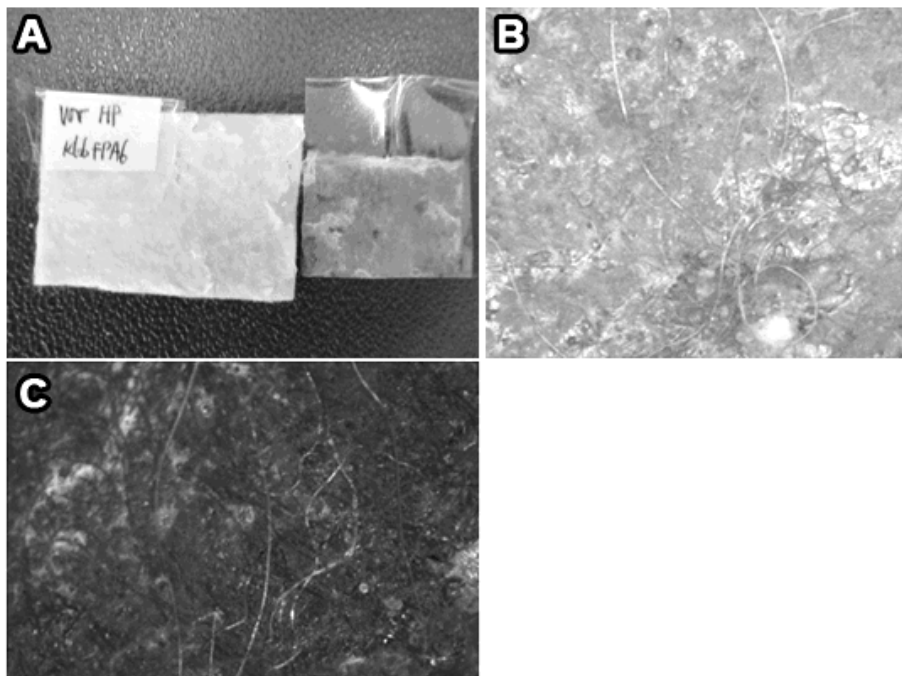


**Abbildung 162:** Tesatest am Poly(amid) 6/Polybutylen–Mischfaservlies A) nach Wärmebehandlung für 60 min bei 60 °C B) Heizpressen mit 20 bar bei RT D) Heizpressen mit 20 bar bei 60 °C

Da eine Faserform der Verklebungspunkte nicht zwingend nötig war, wurde in einem zweiten Versuch eine Toluol Lösung (15 gew.%) des Polybutylens durch Electrospaying parallel zu den Elektrosinnen des Poly(amid)es verarbeitet. Der Klebstoff wurde hier nicht in Faserform, sondern als feine Tröpfchen in das Vlies mit eingearbeitet. (Abbildung 163)

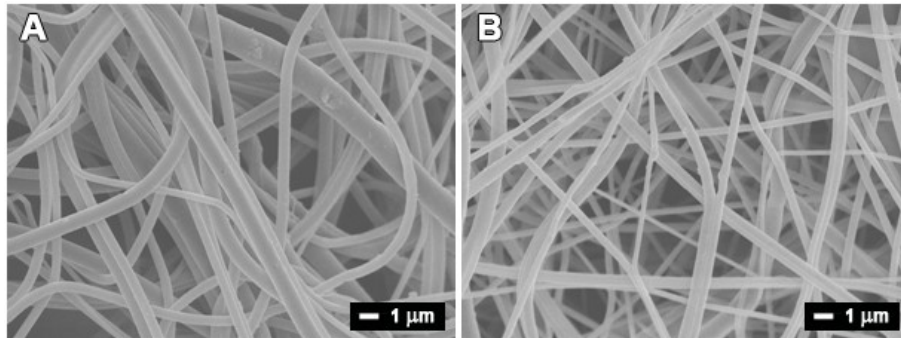


**Abbildung 163:** Poly(amid) 6 Fasern mit aus Toluol versprühten Polybutylentropfen  
Der Tesatest ergab, dass vor einer Behandlung der Fasern ein Ablösen der oberer wattig aufliegenden Vliesschicht stattfand. (Abbildung 164 A ) Nachdem die Fasern bei Raumtemperatur oder 60 °C mit 20 bar in einer Heizpresse behandelt worden waren, kam es zu einer sehr guten Anhaftung der Faservliese. Beim Tesatest wurden mit dem elektrogenesponnenen Vlies gelbe Fasern des Substrates mitgerissen (Abbildung 164 B und C).



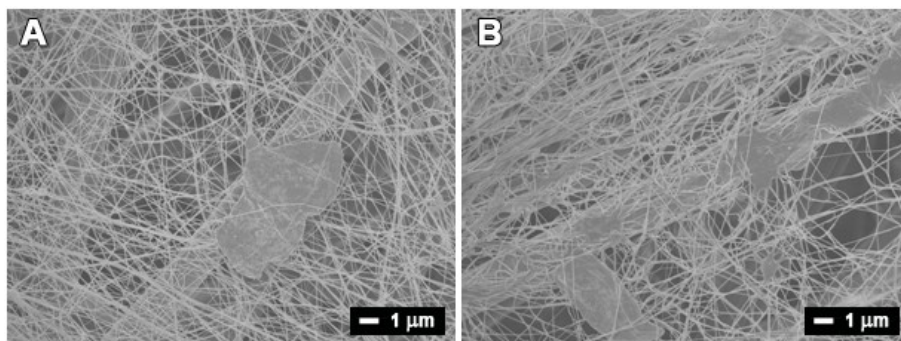
**Abbildung 164:** A) Tesatest an elektrogenesponnenen Poly(amid)6 Fasern mit Polybutylentropfen vor weiterer Behandlung B) Lichtmikroskopaufnahme des Tesafilmes nach Tesatest der bei RT und 20bar in einer Heizpresse behandelten Fasern C) Lichtmikroskopaufnahme des Tesafilmes nach Tesatest der bei 60 °C und 20bar in einer Heizpresse behandelten Fasern

Durch Rasterelektronenmikroskopie wurde die Änderung der Morphologie der PA 6-Nanofasern durch die Behandlung bestimmt. Abbildung 165 A zeigt die Poly(amid)fasern vor weiterer Behandlung, Abbildung 165 B zeigt die Fasern nach der Behandlung bei 60 °C und 20 bar in einer Heizpresse. Es konnte keinerlei Unterschied zwischen beiden Proben festgestellt werden. Die flexiblen und mechanisch sehr stabilen Poly(amid)fasern konnten durch diese Behandlung nicht verändert werden.



**Abbildung 165:** SEM-Aufnahmen der elektrogesponnenen Poly(amid) 6-Fasern A) vor B) nach Behandlung in einer Heizpresse bei 60 °C und 20 bar

Abbildung 166 A zeigt die durch paralleles Electro spraying der Toluollösung des Polybutylens zu dem Spinnen des Poly(amid)s hergestellten Fasern vor, Abbildung 166 B nach Behandlung in einer Heizpresse bei 60 °C und 20 bar. Es ist sehr gut zu erkennen, wie durch Aufschmelzen der Polybutylentropfen unter Druck und erhöhter Temperatur die elektrogesponnenen Fasern mit den größeren Fasern des Substrates verklebt wurden. Dabei erfolgt die Verklebung nur punktuell, der größte Teil der elektrogesponnenen Fasern zeigte keine Strukturveränderung durch die Behandlung des Faservlieses.



**Abbildung 166:** SEM-Aufnahmen der elektrogesponnenen Poly(amid) 6-Fasern mit Polybutylentropfen A) vor B) nach Behandlung in einer Heizpresse bei 60 °C und 20 bar

## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller	Vorbehandlung
Allylmethacrylat	Acros Organics	destillativ gereinigt
Butylacrylat	Acros Organics	destillativ gereinigt
Methylmethacrylat	Acros Organics	destillativ gereinigt
Poly(vinylalkohol) [ $M_w$ 195000, Hydrolysegrad 98.0-98.8%]	KSE	eingesetzt wie erhalten
Natriumdodecylsulfat	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Kaliumperoxodisulfat	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Natriumstyrolsulfonat	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
2, 2'- Azobis- 2- methyl- propanimidamiddihydrochlorid	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
4-hydroxy-benzophenon	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Dodecyltetramethylamoniumbromid	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Methacryloylchlorid	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
2-Dimethylaminoethylmethacrylat	Merck	eingesetzt wie erhalten
Natriumpolyacrylat	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Poly(ethylenimin) (Lupasol)	BASF	eingesetzt wie erhalten
Fluoreszein	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Rhodamin 6G	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Titandioxid (Aeroxide P)	Acros Organics	eingesetzt wie erhalten
1 Bromdecan	Sigma Aldrich	eingesetzt wie erhalten
Benzyltrimethylammoniumbromid	Acros Organics	eingesetzt wie erhalten

## 10.2 Charakterisierungsmethoden

### **Rasterelektronenmikroskopie (SEM)**

SEM-Aufnahmen wurden mit einem JEOL JSM 7500 Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Auswertung der Faserdurchmesser erfolgte mit dem Programm ImageJ 1.40, dazu wurden je 50 Werte pro Probe genommen und gemittelt.

### **Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)**

EDX Messungen wurden an einem CamScan Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, das mit einem Voyager EDX- Mikronalysesystem der Firma Thermo Noran Company ausgerüstet war. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes der Dispersionen erfolgte mit einer TGA/STD A 851° der Firma Mettler Toledo mit einer Heizrate von 10K/min unter Kunstluft. Der Wert bei 200 °C wurde als Feststoffgehalt der Dispersion genommen. Die Messkurven wurden mit der STARe SW 9.20 Software der Firma Mettler Toledo ausgewertet.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

DSC Messungen wurden mit einer DSC/821 von Mettler Toledo bei einer Heizrate von 10 K /min mit zwei Aufheiz- und eine Abkühlkurve durchgeführt. Der Glaspunkt der Probe wurde aus der zweiten Aufheizkurve entnommen. Die Messkurven wurden mit der STARe SW 9.20 Software der Firma Mettler Toledo ausgewertet.

### **Zug –Dehnungs-Messungen**

Die Zug – Dehnung – Untersuchungen wurden mit dem Modell BT1 - Fr0,5TN - D14 der Firma Zwick/Roell mit einem Kraftaufnehmer des Typs KAF – TC der Nennlast von 200 N durchgeführt. Es wurde eine Vorkraft von 0,05 N und eine Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min eingestellt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *testXpert*® II V3.0. Es wurden je 10 Proben gemessen.



Um den E-Modul zu berechnen, wurde die effektive Fläche des Querschnittes berechnet ( $A_{eff}$ ). Diese Fläche wurde aus der Dichte des Fasermaterials ( $\rho$ ) dem Gewicht ( $m$ ) und der Länge ( $l$ ) der Proben mit folgender Formel berechnet:

$$A_{eff} = \frac{m}{l\rho} \quad (3)$$

Es wurde eine hypothetische Dichte von 1 g/cm angenommen.

### **Viskosität**

Mit einem Rotationsviskosimeter PK 100 gekoppelt mit einem RV 20 Rotavisco Analysegerät und einem RC 20 Rheocontroller von Haake wurde die Viskosität in Abhängigkeit der Scherkraft gemessen. Eine Probe der Polymerlösung wurde bei Raumtemperatur zwischen den Bodenteller und die rotierende Metallscheibe des Viskosimeters gegeben. Bei steigender Rotationsgeschwindigkeit wurden mit der Software Rheowin aus der Scherkraft die Viskosität berechnet.

### **IR-Spektroskopie**

IR-Spektren wurden mit einem Digilab Spektrometer (Excalibur series) mit einem ZnSe ATR Kristall aufgenommen, die Auswertung erfolgte mit der WinIRPro Software.

### **NMR**

NMR-Messungen wurde mit einem ARX300- Spektrometer (Bruker) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit TopSpin 3.0.b.7.

### **UV/Vis – Spektroskopie**

Absorptionsspektren wurden an einem Lambda 9 UV/VIS/NIR – Spektrometer von Perkin Elmer mit einer Schrittweite von 1 nm und 240 Scans pro Minute aufgenommen die Schichtdicke der Probe betrug 1 cm.

### **Dynamische Lichtstreuung und Zetapotenzial**

Die Partikelgröße und das Zetapotenzial der Lösungen wurden mit einem Delsa<sup>TM</sup>Nano C Particle Analyzer von Beckmann Coulter bestimmt. Zur Messung des Zetapotenzials wurden die Dispersionen mit Wasser auf 5 gew.% verdünnt.

## 10.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 10.3.1.1 *Elektrospinnen*

### 10.3.1.2 *Elektrospinnen mit einer Kanüle*

Aufbau:

Mit einem hydraulisch betriebenen Kolben wurde die Elektrospinnlösung durch eine Kanüle gepresst. Die Kanüle stand in Kontakt mit einem Kupferblock, an dem Hochspannung angelegt werden konnte. Die Spritzenhalterung erlaubte den Einsatz von Spritzen verschiedenen Durchmessers und konnte in verschiedenen Höhen und Positionen in der Anlage positioniert werden. An Kanüle und Gegenelektrode konnte Hochspannung von je -30 bis 30 kV angelegt werden. Unter Nutzung eines PNEUDRI MiDAS Druckluftsystems von Domnick Hunter wurde trockene Luft in die Anlage geleitet. Verschiedene Formen von Gegenelektroden und Kollektoren standen zur Verfügung.

AAV 1.1.1: Ungeordnete Faservliese:

Es wurden ausschließlich 2 mL Spritzen und Kanülen von 0,9 mm Innendurchmesser verwendet. Die Kanülen wurden gerade abgeschnitten und glatt geschliffen. Die Spritze wurde mit der Polymerlösung gefüllt und in die Halterung eingesetzt. Das Elektrospinnen erfolgte unter Einleitung trockener Luft bei Luftfeuchtigkeiten von 15-35% und Temperaturen von 15-25 °C. Der Abstand zwischen Kanülenspitze und Gegenelektrode wurde auf 20 cm eingestellt. Die Spannung an der Kanüle und Gegenelektrode betrug je 20 kV die Flussrate 0.05 mL/min. Als Gegenelektrode diente ein Teller aus Aluminium, dieser wurde entweder mit Aluminiumfolie oder bei Herstellung frei stehender Vliese mit Backpapier, von dem sich die Fasern leicht ablösen, bedeckt.

#### AAV 1.1.2: Gerichtete Faservliese für mechanische Tests:

Es wurden ausschließlich 2 mL Spritzen und Kanülen von 0,9 mm Innendurchmesser verwendet. Die Kanülen wurden gerade abgeschnitten und glatt geschliffen. Die Spritze wurde mit der Polymerlösung gefüllt und in die Halterung eingesetzt. Das Elektrosponnen erfolgte unter Einleitung trockener Luft bei Luftfeuchtigkeiten von 15-35% und Temperaturen von 15-25 °C. Der Abstand zwischen Kanülenspitze und Gegenelektrode wurde auf 10 cm eingestellt. Die Spannung an der Kanüle betrug 18 kV und an der Gegenelektrode 2 kV, die Flussrate war 0.05 mL/min. Als Gegenelektrode diente ein mit einem Elektromotor angetriebenes Rad von 20 cm Durchmesser und 1 cm Breite. Der äußere Rand des Rades wurde mit Backpapier bezogen. Vor Einschalten von Spannung und Vorschub wurde das Rad auf die gewählte Rotationsgeschwindigkeit von 1000 U/min beschleunigt. Das so gewonnene Band wurde für die mechanischen Tests zu Proben mit 2 cm Länge zugeschnitten.

#### 10.3.1.3      *AAV 1.2: Elektrosponnen an einer Scheibenspinnanlage*

Das Elektrosponnen wurde an einer von der Arbeitsgruppe selbst entworfenen und konstruierten Anlage durchgeführt. Eine oder zwei nebeneinander angebrachten Scheiben mit 12 cm Durchmesser konnten mit einem in zehn Stufen einstellbaren Elektromotor in Rotation versetzt werden. Die Polymerlösung wurde in einen Spalt, der als Vorratsgefäß diente, gegeben, die rotierenden Scheiben wurden durch diese Vorratsgefäße gezogen, dabei war es möglich, jede der Elektroden mit einer anderen Elektrosponnformulierung zu versehen. Unter Nutzung eines PNEUDRI MiDAS Druckluftsystems von Domnick Hunter konnte trockene Luft in die Anlage geleitet werden. An den Scheiben konnte Hochspannung von 75 kV angelegt werden. Als Gegenelektrode wurde ein Zylinder eingesetzt, der mit einem Elektromotor zu einer Rotation senkrecht zu der Rotation der Scheiben gebracht wurde, an dem Zylinder konnten Spannungen von bis zu 30 kV angelegt werden. Der als Gegenelektrode dienende Zylinder wurde dabei mit einem geeigneten Substrat bedeckt.

#### 10.3.1.4 *Herstellung der Elektrospinformulierungen*

AAV 1.3.1: Dispersionen mit 25 gew.% Feststoffgehalt:

Eine Lösung von 25 gew.% PVA in entionisiertem Wasser wurde hergestellt, indem die Probe über Nacht in einem geschlossenen Gefäß auf 95 °C erhitzt wurde. Eine geeignete Menge der PVA-Lösung wurde bei einer Temperatur von 60 °C eingewogen. Die geeignete Menge an Dispersion wurde in eine Spritze eingewogen und tröpfchenweise unter Rühren zu der warmen PVA-Lösung zugegeben.

AAV 1.3.2: Variierender Anteil der Latex:

Eine Lösung von 25 gew.% PVA in entionisiertem Wasser wurde hergestellt, indem die Probe über Nacht in einem geschlossenen Gefäß auf 95 °C erhitzt wurde. Eine geeignete Menge der PVA-Lösung wurde bei einer Temperatur von 60 °C eingewogen. Die berechnete Menge an entionisiertem Wasser wurde zu der PVA Lösung gegeben und beides über Nacht in einem geschlossenen Gefäß auf 60 °C erwärmt. Die geeignete Menge an Dispersion wurde in eine Spritze eingewogen und tröpfchenweise unter Rühren zu der warmen PVA-Lösung zugegeben.

AAV 1.3.3: Dispersionen mit 40 gew.% Feststoffgehalt:

Eine Lösung von 10 gew.% PVA in entionisiertem Wasser wurde hergestellt, indem die Probe über Nacht in einem geschlossenen Gefäß auf 95 °C erhitzt wurde. PVA-Lösung und Dispersion wurden bei RT in einem Verhältnis von 1:1 eingewogen und durch stetiges Drehen des Behältnisses gemischt.

### 10.3.2 Nachbehandlung der Proben

AAV 2.1: UV-Vernetzung:

UV-Bestrahlung erfolgte durch eine Mitteldruckquecksilberdampf Lampe mit einer Leistung von 150 Watt (TQ 150 von Hereaus) unter Zuhilfenahme eines Quarzglaskühlrohres. Der Abstand zwischen UV-Quelle und Proben betrug 20 cm. Vor Benutzung wurde die Lampe für 30 min vorgewärmt.

AAV 2.2: Wasserbehandlung:

Nach UV-Vernetzung wurden die Fasern für 60 min bei 60 °C in entionisiertem Wasser behandelt, um nicht vernetzte Reste des wasserlöslichen Polymers zu entfernen.

Dabei wurde das Wasser dreimal gegen frisches entionisiertes Wasser mit einer Temperatur von 60 °C ausgetauscht. Die Entnahme und Zugabe des Wassers erfolgte vorsichtig unter Zuhilfenahme einer Spritze, um Schäden an den Faservliesen durch Wasserverwirbelungen zu vermeiden.

### 10.3.3 Mikrobiologische Untersuchungen

AAV: 3.1 Herstellung des Nährmediums für *Escherichia coli*:

Die Nährlösung wurde hergestellt, indem 3 gew.% Tryptic Soy Broth in Wasser gelöst wurden. Um daraus Agarplatten herzustellen, wurden 1.5 gew.% Agar-Agar-Pulver hinzugefügt. Die Lösungen wurden bei 122 °C und 1 bar Überdruck in einem Autoklaven sterilisiert. Die Agarplatten wurden mit der noch heißen Lösung gegossen.

AAV 3.2: Bestimmung der Minimalen Hemmkonzentration (MHK) und minimalen bakterioziden Konzentration (MBK):

Zur Bestimmung der MHK wurde eine geometrische Verdünnungsreihe der zu untersuchenden Probe durchgeführt. Die Proben wurden in Konzentrationen 10000 – 5000 – 2500 – 1250 – 625 – 313 – 156 – 78 – 39 – 20 – 10 – 5 µg/mL und einer Nullprobe mit einer *E. coli* Suspension (Zelldichte  $10^5$ ) für 24 Stunden bei 37 °C

inkubiert. Die Bestimmung der MBK erfolgt durch Ösenausstrich zur Bestimmung der MHK genutzten Proben. Es wurde für 24 Stunden bei 37 °C inkubiert.

#### AAV 3. 3: Bestimmung der Zeitabhängigkeit des antibakteriellen Effektes:

Eine Probe des Faservlieses wurde in 2,5 mL der Nährlösung mit 200000 Bakterieneinheiten pro mL gegeben. Die Proben wurden bei 37 °C in einem Inkubator geschüttelt. Je 100 µL der Bakteriensuspension wurden in verschiedenen Zeitintervallen entnommen und ausplattiert. Die Agarplatten wurden für 24h bei 37 °C inkubiert.

#### AAV: 3.4 Oberflächenwirkung Schnelltest:

Die Probe wurde mit einer mit Bakteriensuspension von 100000 Bakterien pro mL besprüht, dann auf der Agarplatte aufgelegt. Nach Inkubation über Nacht wurde auf Bakterienwachstum überprüft. Nach Entfernung des Faservlieses wurde die Probe erneut inkubiert, um auf die Anwesenheit lebender Bakterien zu prüfen.

#### AAV 3.5: Agardiffusionstest (Kirby-Bauer-Test):

100 µL einer Bakteriensuspension mit 100000 Einheiten pro mL wurden auf einer Agarplatte ausplattiert und das zu untersuchende Faservlies aufgelegt. Die Probe wurde für 24 h bei 37 °C inkubiert. Wachstum der Bakterien unterhalb der Probe und die Bildung eines Hemmhofes um die Probe erlauben Aussagen über antibakterielle Wirkung und Freisetzung des Wirkstoffes aus der Probe. Ein Ösenausstrich der Agarplatte unterhalb des Vlieses, erlaubt nach Inkubation für 24 h bei 37 °C eine Aussage über die Anwesenheit lebender Bakterien.

#### AAV 3.6 Quantifizierung des antibakteriellen Effektes einer Oberfläche:

Nach Durchführung eines Agardiffusionstests (AAV 3.5) der zu untersuchenden Probe und einer nicht antibakteriellen Vergleichsprobe ähnlicher Struktur wurde die zu untersuchende Probe in 2 mL Phosphatpuffer gewaschen. Eine Verdünnungsreihe der Probe mit dem Faktor  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  an  $10^{-4}$  wurde durchgeführt. Die Proben wurden auf Agarplatten aufgetragen und für 24 h bei 37 °C inkubiert. Die Bakterienkolonien wurden gezählt und die Reduktion der Bakterien durch Vergleich der antibakteriellen Probe mit der Vergleichsprobe bestimmt.

#### **10.3.4      AAV 4: Emulsionspolymerisation**

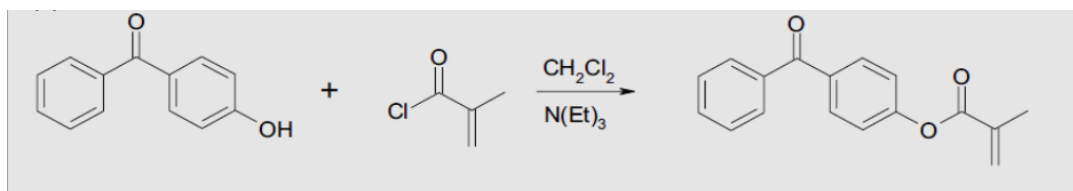
In einem durch mehrmaliges Spülen mit Argon von Sauerstoff befreiten Laborreaktor von Büchiglasuster, wurde entionisiertes Wasser vorgelegt. Dieses wurde 15 min mit einem Wasserbad von 75 °C auf Reaktionstemperatur gebracht, dabei wurde durch Einleiten von Argon Sauerstoff aus dem Wasser getrieben. Anschließend wurden Tensid und Monomer in das Reaktionsgefäß gegeben und bei 1000 U/min 10 min lang verrührt. Darauf folgte die Zugabe des in einer kleinen Menge Wasser aufgeschwemmten Initiators. Nach 5 min wurde die Rührgeschwindigkeit auf 250 U/min reduziert 60 min, nach Zugabe des Initiators wurde das Wasserbad entfernt und die Dispersion bei sanftem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### **10.3.5      AAV 5: Tesatest**

Bei diesem standardmäßig angewandten Test der Adhäsion wird ein Tesafilmstreifen mit gleichmäßigem Druck auf der Schicht aufgebracht und ruckartig abgezogen. Die Bewertung der Anhaftung erfolgt durch Betrachtung des Abrissbildes. Dabei wurde beurteilt ob der Bruch am Substrat oder im Faservlies erfolgte, zudem wurde beurteilt ob nicht vom Tesafilm bedeckte Fasern mitgerissen wurden.

## 10.4 Herstellung der Monomere

### 4-Methacryloyl-oxy-benzophenon (MABP)



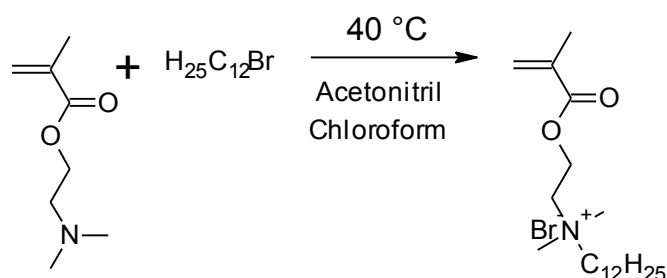
**Folgende Reaktion und Aufarbeitung muss unter sorgfältigen Ausschluss von Licht erfolgen!**

100 g (505 mmol) 4-Hydroxybenzophenon wurden in 1 L Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. 51 mL (525 mmol) Methacryloylchlorid und 77,5 mL (560 mmol) Triethylamin gelöst in 200 mL Dichlormethan wurden vorsichtig zugetropft. Die Reaktion wurde bei 25 °C für 4 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Das nicht lösliche Triethylammoniumsalz wurde abfiltriert. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie (7/3 Dichlormethan/*n*-Hexan) gereinigt. Spuren des polymerisierten Produktes wurden durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan (2:8) entfernt. Die Ausbeute betrug 96%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 2,08 (s, 3H), 5,81 (s, 1H), 6,39 (s, 1H), 7,18-7,27 (m, 2H), 7,46-7,51 (m, 2H), 7,57-7,62 (m, 1H), 7,77-7,81 (m, 2H), 7,85-7,88 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 195,5, 165,3, 154,2, 137,5, 135,6, 135,0, 132,4, 131,6, 129,9, 128,3, 127,9, 121,6, 18,3



**Dimethyldodecylammoniummethacrylbromid**

In eine Mischung aus 100 mL Acetonitril, 50 mL Chloroform und 21,4 mL (127,2 mmol) 2-Dimethylaminoethylmethacrylat wurden 35 mL (140 mmol) 1-Bromdecan zugegeben. Die Reaktion wurde für 2 h bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Durch Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die Lösung aufkonzentriert und anschließend in Diethylether ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

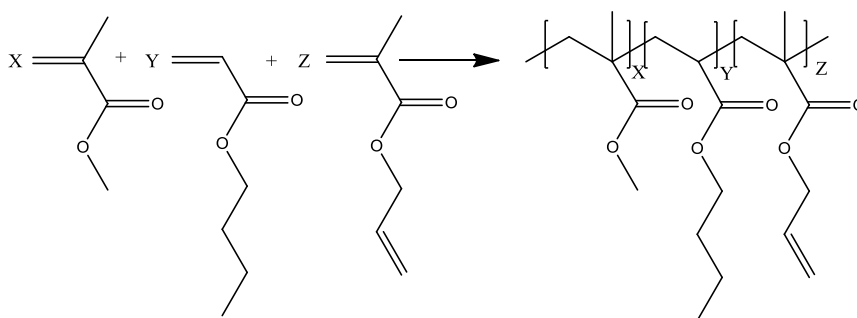
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 6,14 (s, 1H), 5,67 (s, 1H), 4,65 (br,s, 2H), 4,17 (m, 2H), 3,61 (m, 2H), 3,52 (s, 6H), 1,94 (s, 3H), 1,75 (m, 2H), 1,29 (m, 18H), 0,87 (t, 3H),

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 166,3, 135,1, 127,4, 65,5, 62,2, 58,0, 51,9, 31,9, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 26,2, 22,9, 22,6, 18,2, 14,1.

## 10.5 Stabilisierung von Dispersionsfasern

### 10.5.1 Vernetzung nicht filmbildender Partikel

#### 10.5.1.1 Dispersionen



Die in Tabelle 28 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 50 mL 114,5 mg (0,4 mmol) Natriumdodecylsulfat und 68 mg (0,25 mmol) Kaliumperoxodisulfat verarbeitet. Um Proben für DSC Messungen zu erhalten, wurde ein kleiner Teil der Dispersion in konzentrierter  $\text{CaCl}_2$  – Lösung gefällt, dreimal mit Wasser und einmal mit Methanol gewaschen.

**Tabelle 28:** Übersicht über die zur Herstellung der vernetzten Dispersionen eingesetzte Monomere

Name	MMA	BA	AMA
EG_NO190509_1	0 mL (0 mmol)	18,0 mL (125 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG_220609_1	0 mL (0 mmol)	14,4 mL (100 mmol)	5,4 mL (50 mmol)
EG_2320609_1	0 mL (0 mmol)	10,8 mL (75 mmol)	8,1 mL (75 mmol)
EG_230609_2	0 mL (0 mmol)	7,2 mL (50 mmol)	10,8 mL (100 mmol)
EG_2420609_1	0 mL (0 mmol)	3,6 mL (25 mmol)	13,5 mL (125 mmol)
EG_240609_2	0 mL (0 mmol)	0 mL (0 mmol)	16,2 mL (150 mmol)
EG_NO270509_2	2,7 (25 mmol)	14,4 mL (100 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG_NO250509_3	5,4 (50 mmol)	10,8 (75 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG_NO020609_2	6,7 mmol (62,5 mmol)	9,0 mL (62,5 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG_NO250509_2	8,2 mL (75 mmol)	7,2 mL (50 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG_NO220509_2	10,9 (100 mmol)	3,6 mL (25 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG_NO290509_2	13,4 mL (125 mmol)	0 mL (0 mmol)	2,7 mL (25 mmol)
EG 180909_1	8,6 mL (60 mmol)	9,7 mL (91 mmol)	0 mL (0 mmol)

Partikelgröße, Zetapotenzial und Feststoffgehalt der Dispersionen, sowie die Glasübergangstemperatur der Latexpolymere wurden bestimmt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

**Tabelle 29:** Überblick über die Eigenschaften der eingesetzten Polymerdispersionen mit variierendem AMA-Gehalt

Name	Partikelgröße / nm	Zetapotenzial / mV	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG_NO290509_2	68	-45	23	113
EG_NO220509_2	66	-32	24	60
EG_NO250509_2	83	-58	26	36
EG_NO020609_2	83	-62	26	26
EG_NO250509_3	74	-57	25	8
EG_NO2705_09_2	84	-58	27	-21
EG_NO190509_1	83	-58	27	-36
EG_220609_1	83	-58	28	-15
EG_2320609_1	83	-64	27	0
EG_230609_2	93	-60	25	34
EG_2420609_1	94	-64	22	91
EG_240609_2	80	-50	22	170
EG_180909_1	65	-55	23	39

#### 10.5.1.2 *Elektrospinnen und Fotovernetzung*

Aus den Dispersionen wurde gemäß AAV 1.3.1 Elektrospinnlösungen mit einem PVA/Latexpolymerverhältnis von 4:1 hergestellt und diese entsprechend AAV 1.1.1 versponnen. Die so gewonnenen Fasern wurden durch SEM-Aufnahmen untersucht.

Die Fasern wurden gemäß AAV 2.1 UV-vernetzt. Dabei wurde nach 1,5 h, 3 h, 5 h, 7 h, 10 h und 15 h der Erfolg der Vernetzung durch IR-Spektroskopie überprüft.

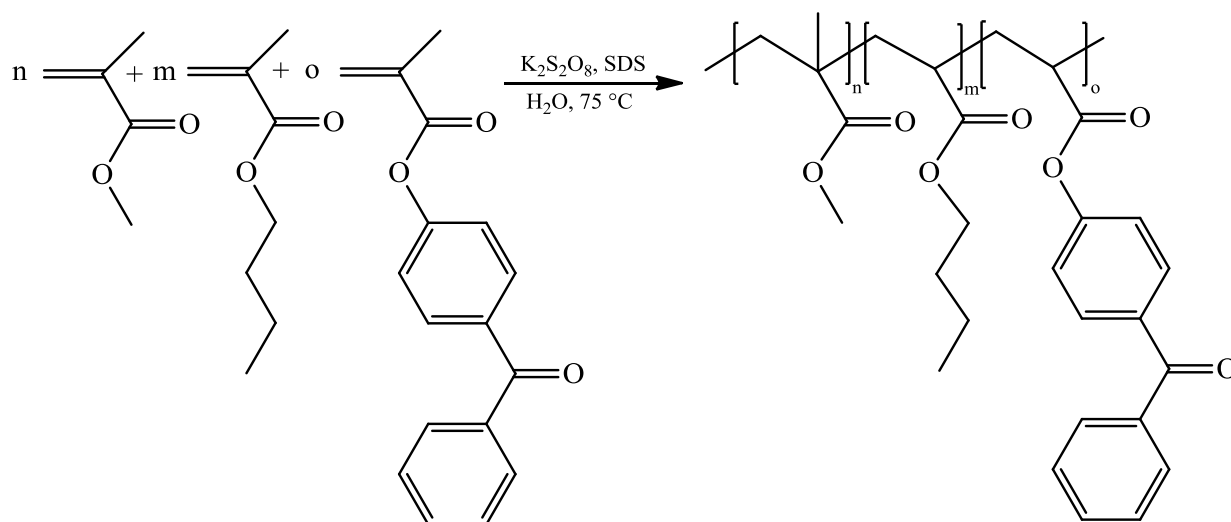
Nach Vernetzung wurde laut AAV 2.2 das PVA entfernt, der Einfluss der Behandlung auf die Faserstruktur wurde mittels SEM untersucht. Die Lösungsmittelbeständigkeit der Fasern wurde durch Behandlung mit Chloroform überprüft, dazu wurden die Fasern für eine Stunde in Chloroform getaucht und nach Trocknung mittels SEM untersucht.

#### 10.5.1.3 *Einfluss der Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern*

Die Elektrospinnlösungen wurden gemäß AAV 1.1.2 zu gerichteten Faservliesen verarbeitet. Die Hälfte jeder hergestellten Probe wurde gemäß AAV 2.1 von jeder Seite für 5 h mit UV-Strahlung behandelt. Anschließend wurden je 10 Proben der behandelten und unbehandelten Vliese Zug-Dehnungstest unterzogen.

## 10.5.2 Vernetzung filmbildender Partikel

### 10.5.2.1 Dispersionen



Die in Tabelle 30 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 50 mL Wasser, 114,5 mg (0,4 mmol) Natriumdodecylsulfat und 68 mg (0,25 mmol) Kaliumperoxodisulfat verarbeitet. Um Proben für DSC Messungen und  $^1H$ -NMR zu erhalten, wurde ein kleiner Teil der Dispersion in konzentrierter  $CaCl_2$  – Lösung gefällt und dreimal mit Wasser gefolgt von einmal mit Methanol gewaschen.

**Tabelle 30:** Übersicht über die zur Herstellung der fotovernetzbaeren Dispersionen eingesetzte Monomere

Name	BA	MMA	MABP
<b>EG180909_1</b>	8,6 mL (61 mmol)	9,7 mL (91 mmol)	-
<b>EG180909_2</b>	8,5 mL (60 mmol)	9,6 mL (90 mmol)	0,381 g (1,5 mmol)
<b>EG230909_1</b>	8,4 mL (59 mmol)	9,5 mL (89 mmol)	0,762 g (3 mmol)
<b>EG210909_3</b>	8,2 mL (57 mmol)	9,2 mL (86 mmol)	1,905 g (7,5 mmol)
<b>EG210909_2</b>	7,7 mL (54 mmol)	8,7 mL (82 mmol)	3,81 g (15 mmol)

Partikelgröße, Zetapotenzial und Feststoffgehalt der Dispersionen, sowie die Glasübergangstemperatur und Zusammensetzung der Latexpolymere wurden bestimmt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

**Tabelle 31** Überblick über die Eigenschaften der eingesetzten Polymerdispersionen mit variierendem MABP-Gehalt

Name	Anteil MABP (theo) / mol%	Anteil MABP (exp)/ mol%	T <sub>g</sub> / °C	Feststoffgehalt gew. %	Partikelgröß e /nm	Zetapotenzial / mV
EG180909_1	0	0	39	23	65	-55
EG180909_2	1	1	35	23	76	-64
EG230909_1c	2	2	36	24	74	-57
EG210909_3	5	5	41	26	78	-55
EG210909_2	10	*	54	27	112	-72

\*Das Polymer war nicht löslich.

#### 10.5.2.2 *Elektrospinnen und Fotovernetzung*

Aus den Dispersionen wurde gemäß AAV 1.3.1 Elektrospinnlösungen mit einem PVA/Latexpolymerverhältnis von 4:1 hergestellt und diese entsprechend AAV 1.1.1 versponnen. Die so gewonnenen Fasern wurden durch SEM untersucht.

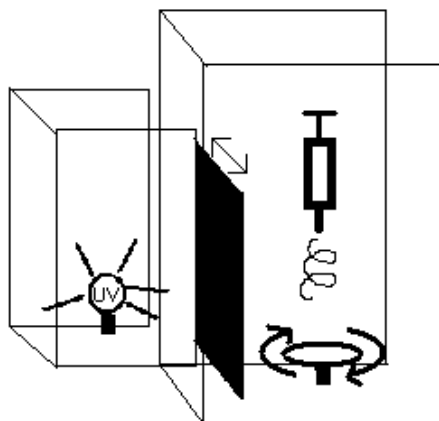
Die Fasern wurden gemäß AAV2.1 UV-vernetzt. Dabei wurde nach 5 min, 10 min 15 min und 30 min der Erfolg der Vernetzung durch IR-Spektroskopie überprüft. Nach Vernetzung wurde laut AAV 2.2 das PVA entfernt, der Einfluss der Behandlung auf die Faserstruktur wurde mittels SEM untersucht. Die Temperaturbeständigkeit der Fasern wurde überprüft, indem sie für 24 h in einem Trockenofen bei 100 °C gelagert wurden.

#### 10.5.2.3 *Einfluss der Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern*

Die Elektrospinnlösungen wurden gemäß AAV 1.1.2 zu gerichteten Faservliesen verarbeitet. Die Hälfte jeder hergestellten Probe wurde gemäß AAV 2.1 von jeder Seite für 30 min mit UV-Strahlung behandelt. Anschließend wurden je 10 Proben der behandelten und unbehandelten Vliese Zug-Dehnungstest unterzogen.

#### 10.5.2.4 *Spinnen unter UV*

Das Spinnen in der Gegenwart von UV Licht verlief analog AAV 1.1.1. Es wurden einige Änderungen an der Spinnanlage vorgenommen (Abbildung 167):



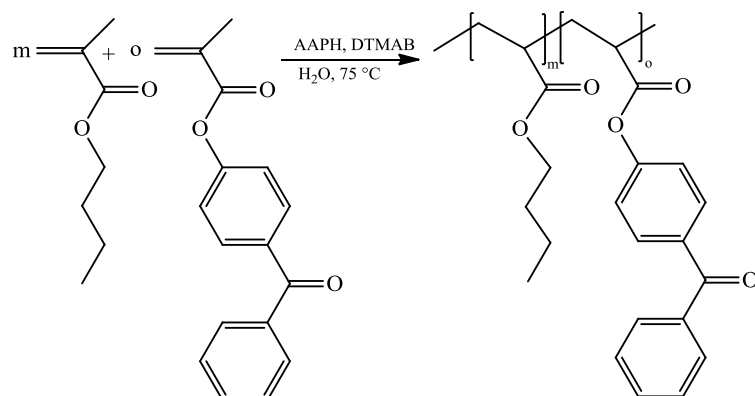
**Abbildung 167:** Skizze der Umbauten an der Elektrosppinnapparatur um Elektrosppinnen unter UV-  
Bestrahlung durchzuföhren

UV-Bestrahlung erfolgte durch eine Mitteldruckquecksilberdampfampe. mit einer Leistung von 150 Watt (TQ 150 von Hereaus) unter Zuhilfenahme eines Quarzglasköhrohrs. Die Lampe war in einem separaten Kasten neben der Elektrosppinnanlage untergebracht, der mit einer lichtundurchlässigen Trennscheibe vom Spinnraum abgetrennt werden konnte. Die Anlage wurde mit Aluminiumfolie eingekleidet. Als Gegenelektrode wurde ein langsam rotierender Drehteller mit 10 cm Durchmesser gewählt. Der Abstand zwischen UV-Quelle und Kollektor betrug 60 cm.

## 10.6 Verarbeitung ionischer Dispersionen durch Dispersionselektrospinnen

### 10.6.1 Mischen von Dispersionen

#### 10.6.1.1 Kationisch stabilisierte fotovernetzbare Latex



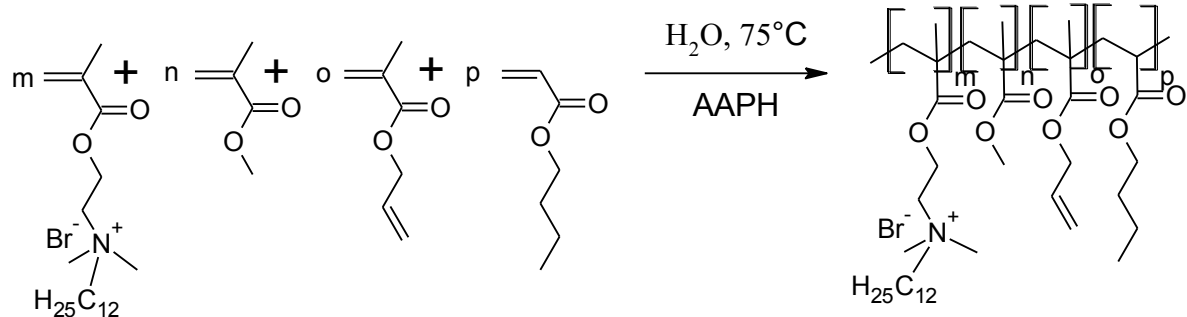
Die in

Tabelle 32 aufgeführten Monomermischung wurden gemäß AAV 4 mit 50 mL Wasser, 245 mg (0,8 mmol) DTMAB und 68 mg (0,25 mmol) AAPH verarbeitet. Feststoffgehalt, Partikelgröße und Glasübergangstemperatur der Dispersion wurden bestimmt.

**Tabelle 32:** Übersicht über die zur Herstellung von EG110110\_2 eingesetzten Monomere

Name	BA	MABP	Partikelgröße / nm	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG110110_2	20,5 mL (144 mmol)	1,90 g (7,5 mmol)	80	26	-48

#### 10.6.1.2 AMA –vernetzte antibakterielle Latex gemäß Kathrin Bubel



Die in Tabelle 33 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 100 mL Wasser und 130 mg (0.48 mmol) AAPH verarbeitet. Feststoffgehalt, Partikelgröße und Glasübergangstemperatur der Dispersion wurden bestimmt.

**Tabelle 33:** Eigenschaften der antibakteriellen Latex EG130110\_1

Name	MMA	BA	AMA	Partikelgröße / nm	Feststoffgehalt / gew. %	T <sub>g</sub> / °C
EG130110_1	7,9 mL (71 mmol)	17,6 (123 mmol)	5,1 (40 mmol)	80	24	35

EG 130110\_1 und EG110110\_2 wurde laut AAV 1.3.1 mit PVA im Verhältnis 9:1 vermischt und aus den so hergestellten Dispersionen wie in Tabelle 34 aufgeführt Elektrosplinnlösungen hergestellt. Diese wurden dann gemäß AAV 1.2 versponnen.

**Tabelle 34:** Übersicht der aus EG 130110\_1 und EG110110\_2 hergestellten Elektrosplinnformulierungen

Name	EG130110_1+PVA (9/1 25 gew.%) /g	EG110110_2+PVA (9/1 25 gew.%) /g	EG130110_1 / gew. %	EG110110_2 / gew. %	PVA/ gew. %
EG130110_1a	5,00	0	90	0	10
EG130110_1b	4,00	1,00	72	18	10
EG130110_1c	3,00	2,00	54	36	10
EG130110_1d	2,00	3,00	36	45	10
EG130110_1e	1,00	4,00	18	72	10
EG130110_1f	0,00	5,00	0	90	10

EG 130110\_1 wurde laut AAV 1.3.1 mit PVA im Verhältnis 9:1 vermischt, EG110110\_2 im Verhältnis 4:1. Aus den so hergestellten Dispersionen wie in Tabelle 35 aufgeführt Elektrosplinnlösungen hergestellt. Diese wurden gemäß AAV 1.2 versponnen.

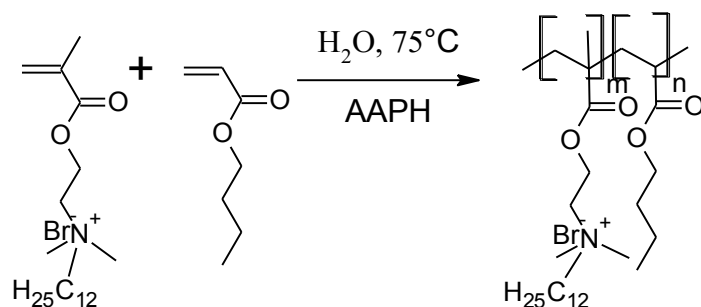
**Tabelle 35:** Übersicht der aus EG 130110\_1 und EG110110\_2 hergestellten Elektrosplinnformulierungen

Name	EG130110_1+PVA (9/1 25 gew.%) /g	EG110110_2+PVA (8/2) 25 gew.%) /g	EG130110_1 / gew. %	EG110110_2 / gew. %	PVA/ gew. %
EG130110_1a	5,00	0	90	0	10
EG130110_1g	4,00	1,00	72	16	12
EG130110_1h	3,00	2,00	54	32	14
EG130110_1i	2,00	3,00	36	48	16
EG130110_1j	1,00	4,00	18	64	18
EG130110_1k	0,00	5,00	0	80	20



Die so hergestellten Fasern wurden laut AAV 2.1 für 30 min UV-bestrahlt und laut AAV 2.2. von PVA befreit. Die antibakterielle Wirkung dieser Fasern wurde durch einen Agar-Diffusionstest (AAV 3.5) geprüft.

#### 10.6.1.3 Unvernetzte antibakterielle Dispersion



Die in Tabelle 36 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 42,5 mL Wasser und 22 mg AAPH verarbeitet.

**Tabelle 36:** Zusammensetzung von EG040510\_1 und EG270510\_1

Name	BA	C <sub>12</sub> -DMAEMA	Feststoffgehalt / gew.%
EG040510_1	6,2 mL	1,9 g	15
EG270510_1	5,8 mL	2,9 g	13

Die Dispersionen wurden gemäß Tabelle 37 und Tabelle 38 laut AAV 1.3.1 vermischt und gemäß AAV 1.1.1 versponnen. Sie wurden nach AAV 2.1 von jeder Seite für 45 min bestrahlt und anschließend laut AAV.2.2 von PVA befreit. Die antibakterielle Wirkung der Proben EG270510\_a-f wurden gemäß AAV 3.3 mit je 50 mg Faservlies untersucht.

**Tabelle 37:** Übersicht über die aus EG040510\_1 (10 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br) und EG110110\_2 (5 mol% MABP) hergestellten Spinnlösungen

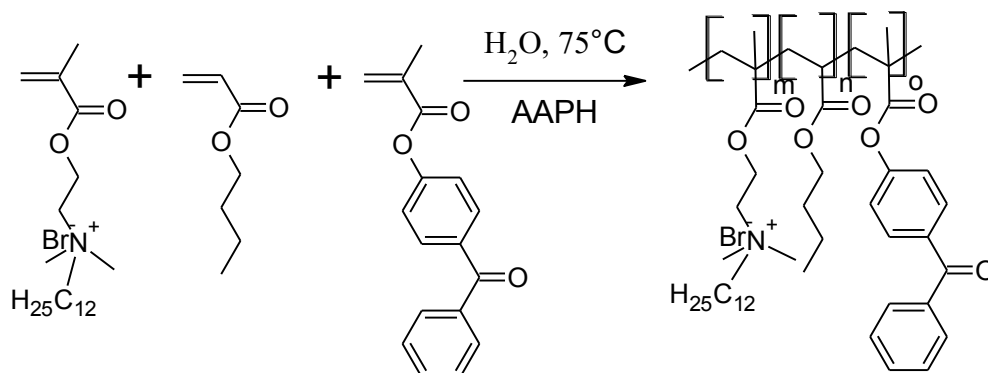
Name	PVA Lösung (25 gew.%) / g	EG040510_1 (15 gew.%) / g	EG110110_2 (29 gew.%) / g	Feststoffgehalt / gew.%
EG040510_1a	0,5	3,33	0	16
EG040510_1b	0,5	2,76	0,34	17
EG040510_1c	0,5	2,00	0,68	20
EG040510_1d	0,5	1,33	1,04	22
EG040510_1e	0,5	0,66	1,38	25
EG040510_1f	0,5	0	1,72	28

**Tabelle 38:** Übersicht über die aus EG270510\_1 (15 mol% C<sub>12</sub>-DMAEMA –Br) und EG110110\_2 (5 mol% MABP) hergestellten Spinnlösungen

Name	PVA Lösung (25 gew.%) / g	EG270510_1 (13 gew.%) / g	EG110110_2 (29 gew.%) / g	Feststoffgehalt / gew.%
EG270510_1a	0,5	3,85	0	14
EG270510_1b	0,5	3,07	0,34	16

EG270510_1c	0,5	2,31	0,68	18
EG270510_1d	0,5	1,54	1,04	20
EG270510_1e	0,5	0,77	1,38	24
EG270510_1f	0,5	0	1,72	28

## 10.6.2 Kombination von zwei Funktionen in einer Latex



Die in Tabelle 39 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 50 mL Wasser und 65 mg (0.25 mmol) AAPH verarbeitet. Feststoffgehalt, Partikelgröße und Glasübergangstemperatur der Dispersion wurden bestimmt. Ein Teil der Dispersion wurde zwecks DSC- und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in gesättigter NaCl-Lösung gefällt.

**Tabelle 39:** Übersicht über die zur Herstellung der fotovernetzbaren antibakteriellen Latex verwendete Polymere

Name	C <sub>12</sub> -DMAEMA-Br	MABP	BA
EG240110_1	2,21 g (5 mmol)	1,38 g (5 mmol)	13,8 mL (95.5mmol)
EG310110_2	3,08 g (7,6 mmol)	0,97 g (3.85 mmol)	9,9 mL (67.5 mmol)

Die Zusammensetzung des Latexpolymers (Tabelle 40) und die Glasübergangstemperatur sowie Partikelgröße Zetapotenzial und Feststoffgehalt (Tabelle 41) und MBK (AAV.3.2) der Dispersionen wurden bestimmt.

**Tabelle 40:** Theoretische und experimentell ermittelte Zusammensetzung der antibakteriellen fotovernetzbaren Dispersionen

Name	Anteil BA / mol%		Anteil MABP / mol%		Anteil C <sub>12</sub> -DMAEMA-Br / mol%	
	theo	exp	theo	exp	theo	exp
EG240110_1	90	88	5	5	5	7
EG310110_2	85	83	5	7	10	10

**Tabelle 41:** Eigenschaften der fotovernetzbaaren Dispersionen mit unterschiedlichem Anteil C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br

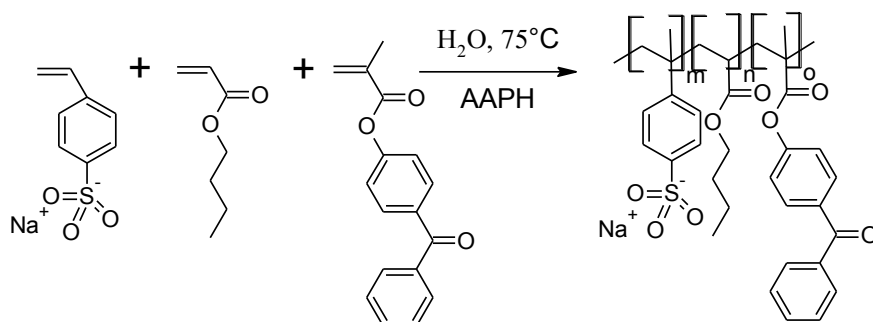
Name	T <sub>g</sub> / °C	Partikelgröße / nm	Feststoffgehalt / gew. %	Zetapotenzial / mV	MBK/ gew. %
EG240110_1	- 41	132	23	37	1
EG310110_2	- 38	115	20	18	0,5

Die Dispersionen wurden laut AAV 1.3.1 im Verhältnis 4:1 mit PVA-Lösung gemischt und gemäß AAV 1.1.1 versponnen. Die Vernetzung erfolgte laut AAV 2.1 für 30 min von beiden Seiten, das PVA wurde gemäß AAV 2.2 entfernt. Die antibakterielle Wirkung der aus EG310110\_2 hergestellten Fasern wurde mit einem Agardiffusionstest (AAV 3.5) gefolgt von einer quantitative Bestimmung der Bakterienreduktion (AAV 3.6 ) vor und nach Wasserbehandlung der Probe bestimmt.

## 10.7 Dispersionsfasern als Template für Layer-by-Layer-Prozesse

### 10.7.1 Dispersionen

#### 10.7.1.1 Anionische Dispersion

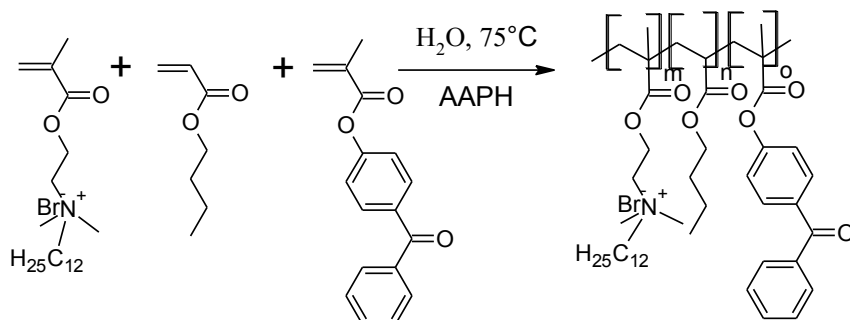


Die in Tabelle 42 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 115 mL Wasser, 0,35 mg (1,2 mmol) Natriumdodecylsulfat und 375 mg (1,3 mmol) Kaliumperoxodisulfat verarbeitet. Um Proben für DSC Messungen zu erhalten, wurde ein kleiner Teil der Dispersion in konzentrierter Salzsäure gefällt und dreimal mit Wasser gefolgt von einmal mit Methanol gewaschen. Die Glasübergangstemperatur des Polymers sowie Partikelgröße Zetapotenzial und Feststoffgehalt der Dispersionen wurden bestimmt.

**Tabelle 42:** Übersicht über die zur Herstellung von EG261011\_1 eingesetzten Monomere und die Eigenschaften der Dispersion

Name	NaSS	MABP	BA	Feststoff- gehalt / gew. %	Zeta- potenzial / mV	Partikel- größe / nm	$T_g$ / $^\circ\text{C}$
<b>EG261011_1</b>	2,5 g (12 mmol)	3,5 g (12 mmol)	37,5 mL (260 mmol)	24	-46	99	- 39

#### 10.7.1.2 Kationische Dispersion



Die in Tabelle 43 aufgeführten Monomermischungen wurden gemäß AAV 4 mit 100 mL Wasser und 100 mg (0,4 mmol) AAPH verarbeitet. Um Proben für DSC

Messungen zu erhalten, wurde ein kleiner Teil der Dispersion in konzentrierter NaCl – Lösung gefällt und dreimal mit Wasser gefolgt von einmal mit Methanol gewaschen. Die Glasübergangstemperatur des Polymers sowie Partikelgröße Zetapotenzial und Feststoffgehalt der Dispersionen wurden bestimmt.

**Tabelle 43:** Übersicht über die zur Herstellung von EG271011\_1 eingesetzten Monomere und die Eigenschaften der Dispersion

Name	C <sub>12</sub> -DMAEMA-Br	MABP	BA	Feststoff-gehalt/ gew. %	Zeta- potenzial / mV	Partikel- größe / nm	T <sub>g</sub> / °C
EG271011_1	4,25 (10 mmol)	2,75 g (10 mmol)	27,75 mL (191 mmol)	23	37	132	- 41

### 10.7.1.3 Elektrospinnen

Aus den Dispersionen wurden gemäß AAV 1.3.1 mit einem Verhältnis von Latexpolymer zu PVA von 4:1 Elektrospinnformulierungen hergestellt. Diese wurde gemäß AAV 1.2 versponnen. Neben reinen kationisch und anionisch oberflächengeladenen Vliesen wurden auch durch das parallele Verarbeiten beider Lösungen Mischfaservliese beider Fassertypen hergestellt. Die Fasern wurden gemäß AAV 2.1 für je 30 min vernetzt und von PVA befreit (AAV 2.2).

### 10.7.1.4 Layer-by-Layer Beschichtung der Fasern

#### Polyelektrolyte

Die Beschichtung der Fasern erfolgte in Lösungen der Polyelektrolyte mit Konzentrationen von 0,1 mol Repetiereinheiten/L. Die Behandlung erfolgte für 30 min unter sanftem Rühren bei RT, überschüssiges Polyelektrolyt wurde durch 30 min Waschen in Wasser entfernt. Als Polyelektrolyte wurden PEI, NaPA und das Polyguanidin (PHMcoDEAG 4:1) eingesetzt. Die antibakterielle Wirkung der mit Polyguanidin beschichteten Fasern wurde gemäß AAV 3.4 untersucht.

#### Fluoreszenzfarbstoffe

Die Fasern wurden für 5 min in eine Lösung von 0,1 mol/L des Farbstoffes behandelt. Anschließend wurde überschüssiger Farbstoff durch 30 min Waschen in Wasser entfernt. Als kationischer Farbstoff wurde Rhodamine 6G eingesetzt, als anionischer Farbstoff Fluorescein. Um die Aufnahme der Farbstoffe zu quantifizieren, wurde eine Probe der Fasern in 0,1 mol/l konzentrierte Farbstofflösung gegeben und danach mit

Wasser gespült, bis kein Farbstoff mehr ausgewaschen wurde. Der Farbstoff wurde später mit 10 mL einer Tensidlösung (0,1 mol/l) wieder ausgewaschen. Dazu wurde für die anionische Fasern Natriumdodecylsulfat und für die kationischen Hexadecyltrimethylammoniumbromid eingesetzt. Die Waschlösung wurde um den Faktor 10 verdünnt, um die Absorption mit UV-Vis-Spektroskopie zu messen. Es wurden Kalibrierkurven bekannter Konzentration für beide Farbstoffe erstellt.

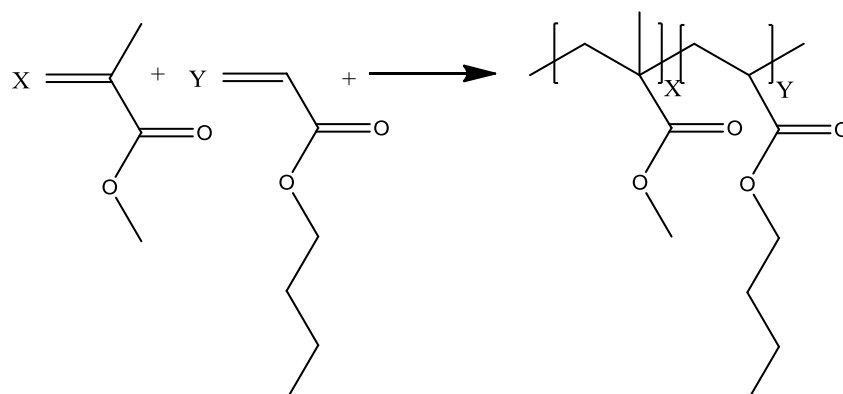
#### *Titandioxid*

Titandioxidpulver (Partikelgröße 25 nm, Anataskonformation) wurde in einer Konzentration von 0,1 gew.% in Wasser durch 1 h Behandlung im Ultraschallbad dispergiert. Die Dispersionen wurden durch Zugabe von HCl und NaOH auf einen pH-Wert von 2,5 bzw. 11 gebracht. Die Vliese wurden für 30 min unter sanftem Rühren in der Titandioxiddispersion behandelt. Anschließend wurde überschüssiges Titandioxid durch 30 min Waschen in Wasser entfernt. Der Anteil Titandioxid in den Fasern wurde durch TGA Messungen der Proben unter künstlicher Luft bestimmt. Zur Untersuchung der fotokatalytischen Aktivität wurden 10 mg des kationischen mit Titandioxid beschichteten Vlieses in 2 mL einer wässrigen Methylenblaulösung (0,025 g/L) gegeben, die Probe wurde mit einer Mitteldruckquecksilberdampflampe (TQ 150 Heraeus) bestrahlt. Der Abbau des Farbstoffes wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

#### *Metallnanopartikel*

Die Fasern wurden für 30 min in einer wässrigen Metallsalzlösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/L behandelt. Die Fasern wurden für 30 min in Wasser von überschüssigen Metallionen befreit. Die Reduktion erfolgte durch Eintauchen der Fasern in NaBH<sub>4</sub>-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/L für 5 min. Anschließend wurden die Fasern durch erneutes Waschen von eventuellen Rückständen des Reduktionsmittels befreit. Als Metallsalze wurden AgNO<sub>3</sub> und HAuCl<sub>6</sub> eingesetzt. Bei den kationischen Fasern wurden vor Behandlung in der Silbernitratlösung durch dreimaliges Waschen für 1 min mit NaOH (1 mol/L) ein Ionenaustausch des Bromids gegen Hydroxid durchgeführt. Die antibakterielle Wirkung der mit Silber beschichteten Fasern wurde mit einem Agardiffusionstest (AAV 3.5) gefolgt von einer quantitative Bestimmung der Bakterienreduktion (AAV 3.6 ) bestimmt.

## 10.8 Einfluss der Glasübergangstemperatur auf den Elektrosppinnprozess



Die in Tabelle 44 dargestellten Komponenten wurden gemäß AAV 4 in Emulsionspolymerisation umgesetzt. Je ein Teil der Dispersion wurde in gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gefällt, um die Glasübergangstemperatur zu bestimmen.

**Tabelle 44:** Übersicht über die zur Herstellung von Dispersionen mit unterschiedlichen Glaspunkten eingesetzte Monomere

Name	Wasser	MMA	BA	NaDS	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Feststoffgehalt / gew. %
EG120310_1	50	29,1 mL (273 mmol)	25,8mL (181 mmol)	687 mg (2,38mmol)	136 mg (0,5 mmol)	48,8
EG120310_2	45	48,5 mL (455 mmol)	-	687 mg (2,38mmol)	136 mg (0,5 mmol)	51,6
EG160310_1	55	-	64,5 mL (455 mmol)	687 mg (2,38mmol)	136 mg (0,5 mmol)	50,3
EG2203101_1	55	9,7 mL (91 mmol)	51,6 mL (362 mmol)	687 mg (2,38mmol)	136 mg (0,5 mmol)	48,1
EG220310_2	50	19,4 mL (182 mmol)	38,7 mL (273 mmol)	687 mg (2,38mmol)	136 mg (0,5 mmol)	52,1
EG220310_3	45	38,8 mL (364 mmol)	12,9mL (91 mmol)	687 mg (2,38mmol)	136 mg (0,5 mmol)	50,2

**Tabelle 45:** Übersicht über die verschiedenen Latexdispersionen

Name	EG120310_1	EG120310_2	EG160310_1	EG220310_1	EG220310_2	EG220310_3
Feststoffgehalt / gew. %	48,8	51,6	50,3	48,1	52,1	50,2
Anteil MMA (theo) / mol %	60	100	0	20	40	80
Anteil BA (theo) / mol %	40	0	100	80	60	20
Anteil MMA (exp) / mol %	57	100	0	18	40	88
Anteil BA (exp) / mol %	43	0	100	82	60	12
Glasübergang / °C	58	117	-48	-39	30	64

Die Dispersionen wurden gemäß AAV 1.3.3., wie in Tabelle 46 bis Tabelle 51 aufgeführt, zu Elektrospinnlösungen gemischt und anschließend laut AAV 1.1.1 versponnen.

**Tabelle 46:** Auflistung der aus EG120310\_1 hergestellten Spinnlösungen

EG120310_1	Latex		Wasser		PVA	
	/g	/ gew. %	/g		/g	/ gew. %
a	4,10	40	0		1	5
b	3,59	35	0,41	1		5
c	3,07	30	0,93	1		5
d	2,56	25	1,44	1		5
e	2,05	20	1,95	1		5
f	1,53	15	2,47	1		5
g	1,02	10	2,98	1		5
h	0,51	5	3,49	1		5
i	4,10	40	0,40		0,5	2,5
j	3,59	35	0,91		0,5	2,5
k	3,07	30	1,43		0,5	2,5
l	2,56	25	1,94		0,5	2,5
m	2,05	20	2,45		0,5	2,5
n	1,53	15	2,97		0,5	2,5
o	1,02	10	3,48		0,5	2,5
p	0,51	5	3,99		0,5	2,5

**Tabelle 47:** Auflistung der aus EG120310\_2 hergestellten Spinnlösungen

Tabelle 11: Einstellung der drei EG120310_2-Neigungsebenen (Spinnmaschinen)						
EG120310_2	Latex		Wasser		PVA	
	/g	/ gew. %	/g	/g	/ gew. %	
a	3,88	40	0,12	1	5	
b	3,39	35	0,61	1	5	
c	2,9	30	1,10	1	5	
d	2,42	25	1,58	1	5	
e	1,94	20	2,06	1	5	
f	1,45	15	2,55	1	5	
g	0,97	10	3,03	1	5	
h	0,48	5	3,52	1	5	
i	3,88	40	0,62	0,5	2,5	
j	3,39	35	1,11	0,5	2,5	
k	2,90	30	1,60	0,5	2,5	
l	2,42	25	2,08	0,5	2,5	
m	1,94	20	2,56	0,5	2,5	
n	1,45	15	3,05	0,5	2,5	
o	0,97	10	3,53	0,5	2,5	
p	0,48	5	4,02	0,5	2,5	



**Tabelle 48:** Auflistung der aus EG160310\_1 hergestellten Spinnlösungen

EG160310_1	Latex		Wasser		PVA	
	/g	/ gew. %	/g	/g	/ gew. %	
a	3,98	40	0,02	1	5	
b	3,48	35	0,52	1	5	
c	2,98	30	1,02	1	5	
d	2,48	25	1,52	1	5	
e	1,99	20	2,01	1	5	
f	1,49	15	2,51	1	5	
g	0,99	10	3,01	1	5	
h	0,50	5	3,50	1	5	
i	3,98	40	0,52	0,5	2,5	
j	3,48	35	1,02	0,5	2,5	
k	2,98	30	1,52	0,5	2,5	
l	2,48	25	2,02	0,5	2,5	
m	1,99	20	2,51	0,5	2,5	
n	1,49	15	3,01	0,5	2,5	
o	0,99	10	3,51	0,5	2,5	
p	0,50	5	4,00	0,5	2,5	

**Tabelle 49:** Auflistung der aus EG220310\_1 hergestellten Spinnlösungen

Verhältnisse der EG220310 zu den getrockneten Spinnlösungen						
EG220310_1	Latex		Wasser		PVA	
	/g	/ gew. %	/g	/g	/ gew. %	
a	4,15	40	0	1	5	
b	3,63	35	0,37	1	5	
c	3,12	30	0,88	1	5	
d	2,6	25	1,4	1	5	
e	2,08	20	1,92	1	5	
f	1,56	15	2,44	1	5	
g	1,04	10	2,96	1	5	
h	0,52	5	3,48	1	5	
i	4,15	40	0,5	0,5	2,5	
j	3,63	35	0,87	0,5	2,5	
k	3,12	30	1,38	0,5	2,5	
l	2,60	25	1,90	0,5	2,5	
m	2,08	20	2,42	0,5	2,5	
n	1,56	15	2,94	0,5	2,5	
o	1,04	10	3,46	0,5	2,5	
p	0,52	5	3,98	0,5	2,5	

**Tabelle 50:** Auflistung der aus EG220310\_3 hergestellten Spinnlösungen

EG220310_2	Latex		Wasser		PVA	
	/g	/ gew. %	/g	/g	/ gew. %	
a	3,84	40	0,16	1	5	
b	3,36	35	0,64	1	5	
c	2,88	30	1,12	1	5	
d	2,4	25	1,00	1	5	
e	1,92	20	2,08	1	5	
f	1,44	15	2,56	1	5	
g	0,96	10	3,04	1	5	
h	0,48	5	3,52	1	5	
i	3,84	40	0,66	0,5	2,5	
j	3,36	35	1,14	0,5	2,5	
k	2,88	30	1,62	0,5	2,5	
l	2,40	25	1,50	0,5	2,5	
m	1,92	20	2,58	0,5	2,5	
n	1,44	15	3,06	0,5	2,5	
o	0,96	10	3,54	0,5	2,5	
p	0,48	5	4,02	0,5	2,5	

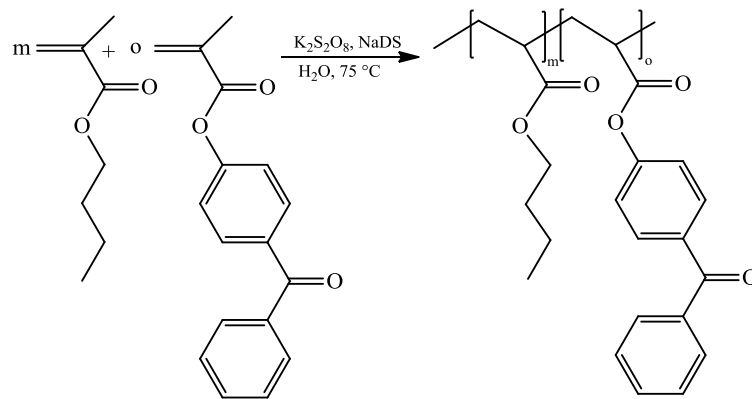
**Tabelle 51:** Auflistung der aus EG220310\_3 hergestellten Spinnlösungen

GT: Auflistung der aus EG220310_3 hergestellten Optimierungen						
EG220310_3	Latex		Wasser		PVA	
	/g	/ gew. %	/g	/g	/ gew. %	
a	3,98	40	0,02	1	5	
b	3,49	35	0,51	1	5	
c	2,99	30	1,01	1	5	
d	2,49	25	1,51	1	5	
e	1,99	20	2,01	1	5	
f	1,49	15	2,51	1	5	
g	1,00	10	3,00	1	5	
h	0,5	5	3,50	1	5	
i	3,98	40	0,52	0,5	2,5	
j	3,49	35	1,01	0,5	2,5	
k	2,99	30	1,51	0,5	2,5	
l	2,49	25	2,01	0,5	2,5	
m	1,99	20	2,51	0,5	2,5	
n	1,49	15	3,01	0,5	2,5	
o	1,00	10	3,50	0,5	2,5	
p	0,5	5	4,00	0,5	2,5	

## 10.9 Adhäsion von Faservliesen

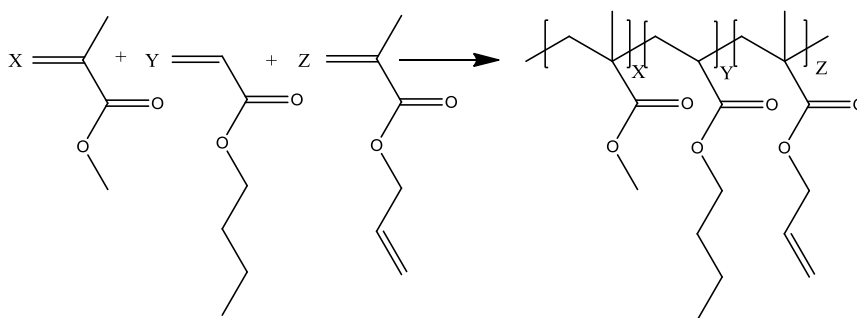
### 10.9.1 Adhäsion von Fasern hergestellt durch „Green Electrospinning“

#### SoLa 2010\_2



102,5 mL Butylacrylat, 9,75 g 4-Methacryloyl-oxy-benzophenon, 150 mL entionisiertes Wasser 0,86 g NaDS und 0,34 g  $K_2S_2O_8$  wurden laut AAV 4 umgesetzt.

#### SoLa 2009\_1



57,3 mL Butylmethacrylat, 64,8 mL Methylmethacrylat, 21,5 mL Allylmethacrylat, 150 mL entionisiertes Wasser, 1,37 g NaDS und 0,54 g  $K_2S_2O_8$  wurden laut AAV 4 umgesetzt.

Die Dispersionen wurden gemäß AAV 1.3.3 zu Elektrospinnlösungen gemischt und gemäß AAV 1.2 versponnen. Als Substrat wurde ein Mischfaservlies bestehend aus

55% Viskose, 20% Polypropylen, 15% Polyester und 10% Reißbaumwolle (Vileda) eingesetzt. Folgende Variationen wurden durchgeführt:

- I. SoLa 2009.1 wurde versponnen
- II. SoLa 2010.2 wurde versponnen
- III. SoLa 2009.1 / SoLa 2010.2 wurden im Verhältnis 1:1 gemischt und anschließend versponnen
- IV. SoLa 2009.1 / SoLa 2010.2 wurden gemäß AAV 1.2 gleichzeitig versponnen
- V. SoLa 2009.1 / SoLa 2010.2 1:1 wurden im Verhältnis 1:1 gemischt und auf nassen Grund gesponnen
- VI. SoLa 2010.2 wurde in dünner Schicht auf nassen Grund gesponnen
- VII. SoLa2010.2 wurde auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühtem Grund gesponnen
- VIII. SoLa2010.2 wurde in dünner Schicht auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühten Grund gesponnen
- IX. SoLa 2009.1 wurde auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühten Grund gesponnen und nach Spinnen mit verdünnter SoLa2010.2 übersprüht.
- X. SoLa 2010.2 wurde auf mit verdünnter SoLa2010.2 Dispersion (4 gew.%) besprühten Grund gesponnen und nach Spinnen mit verdünnter SoLa2010.2 übersprüht.

Weiterhin wurde jede dieser Proben wie folgt nachbehandelt:

- a) Keine weitere Behandlung
- b) 30 min bei 60 °C im Ofen
- c) Heizpresse (20 bar) bei Raumtemperatur (eine Minute)
- d) Heizpresse (20 bar) bei 60 °C (eine Minute)

Nach entsprechender Nachbehandlung wurden die einzelnen Proben gemäß AAV 2.1 für 60 min bestrahlt. Die Hälfte jeder Probe wurde gemäß AAV 2.2 von PVA befreit. Die Anhaftung der Fasern wurde durch einen Tesatestes (AAV 5 ) bestimmt.

## **10.9.2 Poly(amid)fasern**

### **Elektrospinnen von Poly(amid)**

Eine Mischung aus 20 gew.% Poly(amid) 6 in Ameisensäure wurde hergestellt und über Nacht in einem geschlossenen Gefäß bei 60 °C gelöst. Die Lösung wurde

gemäß AAV1.2 auf ein Mischfaservlies bestehend aus 55% Viskose, 20% Polypropylen, 15% Polyester und 10% Reißbaumwolle (Vileda) gesponnen.

### **Schmelzkleber**

Aus einem Schmelzkleber aus Polybutylen (ECO-T, Rapid), wurden durch Lösen über Nacht bei 40 °C die in Tabelle 52 aufgezeigten Lösungen hergestellt und gemäß AAV1.2 versponnen. Alle Lösungen ohne Toluol waren bei RT gelförmig und konnten nur bei leicht erhöhter Temperatur versponnen werden. Dazu wurde ein spezielles beheizbares Lösungsmittelbehältnis für die Pilotanlage entworfen. Dieses bestand aus einem hohlwandigen Behältnis, durch dessen Wände, mit einem Thermostat auf 80 °C beheiztes, Silikonöl geleitet werden konnte.

**Tabelle 52:** Übersicht der Polybutylenlösungen

Feststoffgehalt / gew%		Lösungsmittelmischung			Spinnbild
Polybutylen	TEBAC	Toluol	THF	Chloroform	
20	0	1	0	0	Gel
20	0	0	1	0	Gel
20	0	0	0	1	Gel
15	0	1	0	0	Tropfen
15	0	0	1	0	Gel
15	0	0	0	1	Gel
10	0	1	0	0	Tropfen
10	0	0	1	0	Tropfen
10	0	0	0	1	Fasern mit Beads
5	0	1	0	0	Tropfen
5	0	0	1	0	Tropfen
5	0	0	0	1	Tropfen
15	0	1	0	1	Tropfen
15	0	1	0	3	Tropfen
15	0	1	0	5	Tropfen
15	0	3	0	1	Tropfen
15	0	5	0	1	Tropfen
15	0,1	1	0	1	Tropfen
15	0,1	1	0	3	Tropfen
15	0,1	1	0	5	Tropfen
15	0,1	3	0	1	Tropfen
15	0,1	5	0	1	Tropfen
15	0	1	1	0	Tropfen
15	0	1	3	0	Tropfen
15	0	1	5	0	Tropfen
15	0	3	1	0	Tropfen
15	0	5	1	0	Tropfen
15	0,1	1	1	0	Tropfen
15	0,1	1	3	0	Tropfen
15	0,1	1	5	0	Tropfen
15	0,1	3	1	0	Tropfen
15	0,1	5	1	0	Tropfen
15	0	0	1	1	Tropfen
15	0	0	3	1	Tropfen
15	0	0	5	1	Tropfen
15	0	0	1	3	Tropfen
15	0	0	1	5	Fasern mit Beads
15	0	0	1	7	Fasern
15	0	0	1	9	Fasern mit Beads
15	0,1	0	1	1	Tropfen
15	0,1	0	3	1	Tropfen
15	0,1	0	5	1	Tropfen
15	0,1	0	1	3	Tropfen
15	0,1	0	1	5	Fasern mit Beads
15	0,1	0	1	7	Fasern
15	0,1	0	1	9	Fasern
15	0	1	1	1	Tropfen
15	0	1	1	3	Tropfen
15	0	3	1	1	Tropfen
15	0	1	3	1	Tropfen

Poly(amid) 6 Mischfaservliese:

1. Polybutylenlösung ( $\text{CHCl}_3$  : THF = 7:1 mit Salz) wurden gemäß AAV 1.2 auf ein Mischfaservlies bestehend aus 55% Viskose, 20% Polypropylen, 15% Polyester und 10% Reißbaumwolle (Vileda) gesponnen, Auf diese Schicht wurde Poly(amid) gemäß AAV 1.2 gesponnen die Proben wurden wie folgt behandelt

- a) 60 min bei 60 °C im Ofen
- b) Heizpresse (20 bar) bei Raumtemperatur (eine Minute)
- c) Heizpresse (20 bar) bei 60 °C (eine Minute)

2. Polybutylenlösung (Toluol 15 gew%) wurde gemäß AAV 1.2 parallel mit der Poly(amid)lösung auf ein Mischfaservlies bestehend aus 55% Viskose, 20% Polypropylen, 15% Polyester und 10% Reißbaumwolle (Vileda) versponnen, die Proben wurden wie folgt behandelt

- a) Heizpresse (20 bar) bei Raumtemperatur (eine Minute)
- b) Heizpresse (20 bar) bei 60 °C (eine Minute)

## 11 Zusammenfassung

Ein wichtiges Problem des Dispersionselektrospinnens, das zu lösen war, war die Stabilisierung von durch Dispersionselektrospinnen hergestellter Fasern. Das Filmbildungsvermögen der eingesetzten Dispersionen hat einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität der Fasern. So konnten zuvor entweder thermisch stabile, aber mechanisch labile Fasern aus nicht filmbildenden Partikeln oder mechanisch stabile aber thermisch labile Fasern aus filmbildenden Partikeln hergestellt werden. Zur Stabilisierung der Dispersionsfasern wurden im Laufe dieser Arbeit zwei Konzepte betrachtet.

1. Eine mechanische Stabilisierung der Fasern aus nicht filmbildenden Partikeln erfolgt, indem kovalente Bindungen zwischen den Partikeln geknüpft werden. Diese können die Fasern deutlich besser stabilisieren als Van-der-Waals-Kräfte.
2. Im Fall der filmbildenden Partikel erfolgt eine thermische Stabilisierung, indem durch Vernetzung der Faser vor Entfernung des Matixpolymers die Faserstruktur fixiert wird. Daher können diese nach Entfernen des wasserlöslichen Polymers nicht mehr zerlaufen.

Das erste Konzept wurde durch den Einsatz von Partikeln realisiert, die durch Copolymerisation von Methylmethacrylat und Butylacrylat mit Allylmethacrylat hergestellt worden waren. Diese vernetzten Partikel verfügten über nicht reagierte Doppelbindungen. Die Vernetzung der Partikel führte zu einer thermischen Beständigkeit und die Doppelbindungen auf den Partikeloberflächen standen für Vernetzungsreaktionen zur Verfügung.

Bei dem vorgestellten Konzept ergab sich das Problem, dass die thermische Stabilisierung durch den Einsatz vernetzter Partikel zwar möglich war, dies jedoch auf Kosten der mechanischen Eigenschaften. Die Vernetzung verhinderte einerseits ein Formverlust der Fasern und Partikel durch Fließen des Polymeres oberhalb seiner Glasübergangstemperatur, andererseits verhinderte sie auch ein Stabilisieren der Fasern durch Ineinanderlaufen der Partikel.

Mittels IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass es unter UV-Bestrahlung durch Verbrauch der Doppelbindungen zu einer Vernetzung kam, es konnten dabei nur etwa 25% der Doppelbindungen umgesetzt werden.

Die durch UV-Bestrahlung induzierte Vernetzung führte zu einem Ansteigen des E-Modulus, wenn die Partikel in der Lage waren, an den Kontaktstellen zu



verschmelzen. Bei nicht ausreichenden Kontakt der Partikel zueinander, konnte die Vernetzung nur innerhalb und nicht zwischen den Partikeln stattfinden.

Da der Einsatz vernetzter Partikel im Dispersionselektrospinnen zu unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften führte, wurde im zweiten Konzept die Vernetzung nicht während der Polymerisation durchgeführt, sondern Dispersionen unvernetzter fotovernetzerhaltiger Partikel eingesetzt. Die Idee war, zunächst die Bildung kompakter, mechanisch stabiler Fasern beim Dispersionselektrospinnen dieser Partikel zu erlauben, um dann eine thermische Stabilisierung durch Vernetzung der Fasern zu erreichen.

Der Fotovernetzer MABP konnte erfolgreich in verschiedenem Verhältnis mit MMA und BA in Emulsionspolymerisation copolymerisiert werden. Die so erhaltene Dispersion konnte durch Dispersionselektrospinnen verarbeitet werden. Dabei ergaben sich für Dispersionen mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 40 °C glatte, kompakte Fasern ohne ersichtliche Partikelstruktur. Die aus unvernetztem Polymer bestehenden Partikel konnten zu kompakten Fasern verschmelzen. Mit steigendem MABP-Gehalt stieg die Glasübergangstemperatur an, die Partikel mit einem MABP-Gehalt von 10% konnten daher aufgrund des hohen Glaspunktes nicht vollständig verschmelzen. Die Fasern konnten erfolgreich mit UV-Strahlen zur Vernetzung angeregt werden, dabei verlief die Vernetzung schnell und war nach 15 min vollständig, wie durch IR-Spektroskopie bewiesen werden konnte. Mechanische Messungen der Fasern ergaben, dass die MABP-haltigen Fasern nicht schwächer waren als vernetzerfreien. Zudem wurden die mechanischen Eigenschaften durch die UV-Vernetzung noch verbessert. Durch die Vernetzung der Fasern wurden diese nicht nur mechanisch, sondern auch thermisch stabilisiert und konnten nach Vernetzung auch für längere Zeit ohne Strukturänderung bei Temperaturen von mehr als 50 °C über den Glaspunkt behandelt werden.

Aufgrund der Abschirmung unterer Faserlagen vor UV-Strahlen durch die aufliegenden Faserschichten konnten mehrlagige Faservliese nicht durch nachträgliche UV-Bestrahlung vollständig vernetzt werden. Die schnelle Vernetzungsreaktion eine parallel zum Verspinnen stattfindende Vernetzung der Fasern, wenn der Spinnprozess in der Anwesenheit einer UV-Quelle erfolgt. So

konnte nicht nur eine durchgängige Vernetzung der Fasern erzielt werden, auch das Kombinieren von Faserherstellung und –Stabilisierung in einem Schritt ist so möglich.

Dieses Konzept ergibt Fasern mit hervorragenden thermischen und mechanischen Eigenschaften. Die Copolymerisation mit MABP in Emulsion erfolgte problemlos und kann sicherlich auch auf andere Monomermischungen übertragen werden. Die Vernetzung verläuft schnell und insbesondere die Möglichkeit Fotovernetzung und Elektrosinnen in einem Schritt zu vereinen, ist interessant. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass hier ein System vorliegt, welches eine interessante Grundlage für weitere Anwendungen und Funktionalisierungen ist.

Nachdem ein geeignetes System als Grundlage für die Herstellung mechanisch und thermisch stabiler Fasern durch Dispersionselektrosinnen gefunden wurde, wurden Konzepte zur Funktionalisierung dieser Fasern entwickelt.

Durch Einsatz eines antibakteriellen polymerisierbaren Tensids in der Emulsionspolymerisation war es möglich, Dispersionen aus Partikeln mit kovalent gebundenen antibakteriellen Gruppen herzustellen. Diese Partikel konnten durch Dispersionselektrosinnen verarbeitet werden. Da Fasern hergestellt aus gleichnamig geladenen Partikeln bei Herauslösen des Wasserlöslichen Polymeres durch elektrostatische Abstoßung der Partikel zerfallen, mussten diese Fasern stabilisiert werden. Durch das Beimischen einer fotovernetzbaaren Latexdispersion zu der antibakteriellen Dispersion konnten die Partikel miteinander verklebt werden und so nach Vernetzung ein Zerfallen der Fasern verhindert werden. Doch konnte so ein Auswaschen eines Teiles der antibakteriellen Komponente bei Wasserbehandlung nicht verhindert werden. Die Fasern zeigten nach Wasserbehandlung keine antibakterielle Wirkung. Auch konnte das Verkleben der Partikel nicht verhindern, dass die antibakteriellen Partikel bei Wasserkontakt aufquellen und so die Fasern verfilmen, wenn mehr als 40 gew.% einer Dispersion mit einem C<sub>12</sub>-DMAEMA-Br-Gehalt von 10 mol% oder mehr eingesetzt wurden.

Wurde das fotovernetzbaare Monomer mit dem antibakteriellen Tensid in eine Latex eingearbeitet, konnte nach Fotovernetzung der daraus hergestellten Fasern nicht nur das Zerfallen der Faser verhindert werden, auch ein Verfilmen fand nicht statt. Da bei

diesen Fasern die antibakterielle Komponente in den Fasern gebunden war, konnte sie nicht herausgewaschen werden. Die Fasern zeigten eine antibakterielle Aktivität. Durch das Binden der antibakteriellen Gruppen sank die Aktivität verglichen mit dem freien Monomer.

Weiterhin konnten Dispersionen mit kovalent gebundenen Oberflächenladungen erfolgreich durch Emulsionscopolymerisation der ionischen Comonomere C<sub>12</sub>-(DMAEMA)-Br und NaSS mit Butylacrylat und dem Fotovernetzer MABP hergestellt werden. Die Verarbeitung der geladenen Partikel durch „Green Electrospinning“ war möglich. Nach Fotovernetzung konnten die Fasern ohne Strukturveränderung einer Wasserbehandlung unterzogen werden. Erste Schnelltests mit ionischen Fluoreszenzfarbstoffen ergaben eine sehr selektive Anfärbung der jeweils entgegengesetzten Fasern. Das war nicht nur in „reinen“ Faservliesen der Fall, auch in Mischfaservliesen, bestehend aus anionisch- und kationisch oberflächengeladenen Fasern, konnte ein selektives Anfärben nur eines einzelnen Fasertyps erfolgen.

Die Fasern wurden mit verschiedenen Materialien beschichtet und funktionalisiert. Neben den kleinen ionischen Farbstoffmolekülen erfolgte auch eine Beschichtung mit Polyelektrolyten und anorganischen Metall und Metalloxidpartikeln.

Durch Beschichten mit Titandioxidpartikeln wurden die Fasern mit fotokatalytischen Eigenschaften versehen. Beschichtung mit Silbernanopartikeln resultierte in antibakteriellen Eigenschaften.

Eine interessante Beobachtung, die gemacht wurde, war, dass die Glasübergangstemperatur der verwendeten Latexpolymere einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Elektrospinnprozess hat.

So bilden sich, wenn nur geringe Mengen eines stabilisierenden wasserlöslichen Polymers eingesetzt werden, bei Dispersionen mit Glasübergangstemperaturen unterhalb der Raumtemperatur stark von Beads durchsetzte Faservliese, während unter denselben Bedingungen verarbeitete Dispersionen mit höheren Glaspunkten gleichmäßig geformte Fasern bildeten. Es konnte kein Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Viskosität der Elektrospinnlösungen nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung für die Bildung von Beads bei niedrigen Glaspunkten könnten Rayleigh-Instabilitäten der nicht erstarrten Fasern sein.

Die Glasübergangstemperatur der Partikel beeinflusst nicht nur die Faserstruktur. Werden zum Elektrosponnen anstelle von Düsen rotierenden Walzen als Elektrode eingesetzt, können die durch die Walze bewirkten Scherkräfte eine Konsistenzveränderung der Dispersionen bewirken. Diese tritt jedoch nur bei weichen Partikeln auf, die, wenn sie durch die Scherkräfte aneinandergespresst werden, zu größeren Gebilden verschmelzen können.

Nicht nur die Funktionalisierung und Struktur elektrogesponnener Fasern ist von Bedeutung, sondern auch eine gute Haftung auf verschiedenen Substraten ist für viele Anwendungen wichtig. Daher wurde an dieser Problematik intensiv gearbeitet. Wurden Fasern aus Dispersionen verarbeitet, zeigte sich, dass Fasern mit einem Glaspunkt deutlich unterhalb der Verarbeitungstemperatur eine deutlich bessere Haftung als Fasern mit Glaspunkten oberhalb der Glasübergangstemperatur aufwiesen. Dies war durch das Vermögen dieser Fasern sich besser an die Substratoberflächen anzuschmiegen zu erklären. Weiterhin kam es zu Verschmelzungen der Fasern an Kontaktpunkten, was die Kohäsion des Nanofaservlieses verbesserte. Verklebung der Fasern durch großflächiges Auftragen einer Klebstoffdispersion führte zwar zu einer verbesserten Anhaftung, resultierte jedoch auch in einem großflächigen Verkleben der Faserstruktur. Deutlich bessere Ergebnisse wurden erreicht, wenn der „Kleber“ in Größenordnung der elektrogesponnene Fasern strukturiert aufgetragen wurde. Dadurch kam es nur an einigen begrenzten Stellen zu einem Verkleben der Nanofasern untereinander und mit dem Substrat, ansonsten wurde die Struktur der Nanofasern gut erhalten. Druck erscheint ein vielversprechender Weg, die Anhaftung zu verbessern, insbesondere bei leicht erhöhter Temperatur. Dabei wurde die Faserstruktur durch die Druckbehandlung nur unwesentlich verändert.

Viele wichtige Fragen, insbesondere was die Stabilisierung elektrogesponnener Fasern betrifft, wurden im Laufe dieser Arbeit beantwortet. Mit den auf MABP basierendem System zur Faserstabilisierung wurde eine gute Grundlage für weitere Anwendungen geschaffen. Da, wie durch den Einsatz von antibakteriellen und oberflächengeladenen Partikeln im Dispersionselektrosponnen gezeigt, durch die Wahl einer entsprechenden Dispersion die Herstellung funktionalisierter Fasern möglich ist, sind die Möglichkeiten, die sich hier bieten, nahezu unbegrenzt. Als

mögliche Beispiele, seien hier die Anwendung bioabbaubarer, superhydrophober oder superabsorbierender Partikel genannt.

Auch die Ausstattung der Fasern durch Layer-by-Layer-Prozesse bietet im Anbetracht der Vielzahl an möglichen Beschichtungsmaterialien noch einen großen Spielraum z. B. in der Wirkstofffreisetzung<sup>112</sup>, chemischen und biologischen Schutz<sup>106</sup> als Biosensoren<sup>105</sup> oder in der Katalyse.<sup>110</sup>

## 12 Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Dezember 2008 bis März 2012 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Rahmen des Verbundprojektes „Nanofatex“ gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, dem ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit sehr dankbar bin.

Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. A. Greiner und Prof. Dr. S. Agarwal für die Bereitstellung eines interessanten und vielschichtigen Themas und für die Unterstützung mit Rat und Tat bei dem Anfertigen dieser Arbeit.

Ich danke Michael Hellwig für die Hilfe bei EDX-Messungen und SEM-Aufnahmen. Für die Einweisung und Durchführung der mikrobiologischen Tests danke ich Kathrin Bubel, Claudia Mattheis und Judith Hehl. Für die Messungen ICP-MS-Messungen danke ich David Nette, Petra Zippelius danke ich für die Durchführung der AFM-Aufnahmen.

Meinen Vertiefungsstudenten Ling Peng und Nicole Orthwein danke ich für die Beiträge die sie zu meiner Arbeit geleistet haben.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die schöne Zeit, die ich mit ihr verbringen durfte, das angenehme Arbeitsklima und die anregenden Kaffeerunden. Besonderer Dank geht hierbei an Roland Dersch und Christian Brandl für die gute Zusammenarbeit im Nanofatex-Projekt.

Meiner Familie danke ich für die moralische und finanzielle Unterstützung während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit.

## 13 Literatur

- (1) NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. *Annals of Botany* **1997**, 79, 667.
- (2) Greiner, A.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2.
- (3) Li, D.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1151.
- (4) Bognitzki, M.; Becker, M.; Graeser, M.; Massa, W.; Wendorff, J. H.; Schaper, A.; Weber, D.; Beyer, A.; Götzhäuser, A.; Greiner, A. *Advanced Materials* **2006**, 18, 2384.
- (5) Li, D.; Xia, Y. *Nano Letters* **2003**, 3, 555.
- (6) Huang, Z.-M.; He, C.-K.; Yang, A.; Zhang, Y.; Han, X.-J.; Yin, J.; Wu, Q. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2006**, 77A, 169.
- (7) Wan Ju, L.; Laurencin, C. T.; Edward J. Caterson; Tuan, R. S.; Ko, F. K. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 613.
- (8) Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **2001**, 90, 4836.
- (9) Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **2001**, 89, 3018.
- (10) Dayal, P.; Kyu, T. *PHYSICS OF FLUIDS* **2007**, 19, 107106.
- (11) Hellmann, C.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. *Polymers for Advanced Technologies* **2009**, n/a.
- (12) Zahedi, P.; Rezaeian, I.; Ranaei-Siadat, S.-O.; Jafari, S.-H.; Supaphol, P. *Polymers for Advanced Technologies* **2010**, 21, 77.
- (13) Lyons, J.; Li, C.; Ko, F. *Polymer* **2004**, 45, 7597.
- (14) Gohil, J.; Bhattacharya, A.; Ray, P. *Journal of Polymer Research* **2006**, 13, 161.
- (15) Liu, Y.; Bolger, B.; Cahill, P. A.; McGuinness, G. B. *Materials Letters* **2009**, 63, 419.
- (16) Yang, E.; Qin, X.; Wang, S. *Materials Letters* **2008**, 62, 3555.
- (17) Qin, X.-H.; Wang, S.-Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 109, 951.
- (18) Cooley, J. F. USA, 1902.
- (19) W.J.Morton USA, 1902; Vol. 705691.
- (20) Formhals, A. *US Patent* **1938**, US 2109333.
- (21) Formhals, A. *US Patent* **1939**, US 2158415.
- (22) Formhals, A. *US Patent* **1940**, 2187306.
- (23) Formhals, A. *US Patent* **1943**, US 2323025.
- (24) Formhals, A. *US Patent* **1944**, 2349950.
- (25) Doshi, J.; Reneker, D. H. *Journal of Electrostatics* **1995**, 35, 151.
- (26) Taylor, G. *Proc. R. Soc. A* **1969**, 313, 453.
- (27) Saville, D. A. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1997**, 2927.
- (28) Shenoya, S. L.; Batesa, W. D.; Frischb, H. L.; Wneka, G. E. *Polymer* **2005**, 46, 3372.
- (29) Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. *Polymer* **1999**, 40, 4585.
- (30) Formhals, A. *US Patent* **1944**, US 2349950.
- (31) Theron, S. A.; Yarin, A. L.; Zussman, E.; Kroll, E. *Polymer* **2006**, 46, 2889.
- (32) Lukas, D.; Sarkar, A.; Pokornyc, P. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **2008**, 103, 84309.
- (33) Jirsak, O. *CZ Patent* **2003**, CZ 294274.
- (34) Petrik, S.; Maly, M. *MRS Online Proceedings Library* **2009**, 1240, null.
- (35) Caruso, F.; Wiley-VCH ; John Wiley, distributor]: Weinheim; Chichester, 2004.

- 
- (36) Schubert, S.; Delaney, J. J. T.; Schubert, U. S. *Soft Matter* **2011**, *7*.
- (37) Hornig, S.; Heinze, T.; Becer, C. R.; Schubert, U. S. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*.
- (38) Barakat, N. A. M.; Farrag, T. E.; Kanjwal, M. A.; Park, S.-J.; Sheikh, F. A.; Yong Kim, H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 1481.
- (39) Jin, W.-J.; Lee, H. K.; Jeong, E. H.; Park, W. H.; Youk, J. H. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 1903.
- (40) Lee, H. K.; Jeong, E. H.; Baek, C. K.; Youk, J. H. *Materials Letters* **2005**, *59*, 2977.
- (41) Hu, G.; Meng, X.; Feng, X.; Ding, Y.; Zhang, S.; Yang, M. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 7162.
- (42) McCullen, S. D.; Stano, K. L.; Stevens, D. R.; Roberts, W. A.; Monteiro-Riviere, N. A.; Clarke, L. I.; Gorga, R. E. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 1668.
- (43) Kim, G.-M.; Wutzler, A.; Radusch, H.-J.; Michler, G. H.; Simon, P.; Sperling, R. A.; Parak, W. J. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4949.
- (44) Lin, C.-R.; Tsai, T.-C.; Chung, M.; Lu, S.-Z. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 07B509.
- (45) Dror, Y.; Salalha, W.; Khalfin, R. L.; Cohen, Y.; Yarin, A. L.; Zussman, E. *Langmuir* **2003**, *19*, 7012.
- (46) Ko, F.; Gogotsi, Y.; Ali, A.; Naguib, N.; Ye, H.; Yang, G. L.; Li, C.; Willis, P. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1161.
- (47) Salalha, W.; Dror, Y.; Khalfin, R. L.; Cohen, Y.; Yarin, A. L.; Zussman, E. *Langmuir* **2004**, *20*, 9852.
- (48) Wang, G.; Tan, Z.; Liu, X.; Chawda, S.; Koo, J.-S.; Samuilov, V.; Dudley, M. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5829.
- (49) Atchison, J. S.; Schauer, C. L. *Sensors* **2011**, *11*, 10372.
- (50) Lee, S.-W.; Belcher, A. M. *Nano Letters* **2004**, *4*, 387.
- (51) Salalha, W.; Kuhn, J.; Dror, Y.; Zussman, E. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4675.
- (52) Gensheimer, M.; Becker, M.; Brandis-Heep, A.; Wendorff, J. H.; Thauer, R. K.; Greiner, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2480.
- (53) Agarwal, S.; Greiner, A. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, *22*, 372.
- (54) Stojilkovic, A.; Ishaque, M.; Justus, U.; Hamel, L.; Klimov, E.; Heckmann, W.; Eckhardt, B.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Polymer* **2007**, *48*, 3974.
- (55) Stojilkovic, A.; Venkatesh, R.; Klimov, E.; Raman, V.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6147.
- (56) Sun, J.; Bubel, K.; Chen, F.; Kissel, T.; Agarwal, S.; Greiner, A. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 2077.
- (57) Buruaga, L.; Sardon, H.; Irusta, L.; González, A.; Fernández-Berridi, M. J.; Iruin, J. J. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 1176.
- (58) Lim, J.-M.; Moon, J. H.; Yi, G.-R.; Heo, C.-J.; Yang, S.-M. *Langmuir* **2006**, *22*, 3445.
- (59) Jin, Y.; Yang, D.; Kang, D.; Jiang, X. *Langmuir* **2009**, *26*, 1186.
- (60) Kanehata, M.; Ding, B.; Shiratori, S. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 315602.
- (61) Lim, J.-M.; Yi, G.-R.; Moon, J. H.; Heo, C.-J.; Yang, S.-M. *Langmuir* **2007**, *23*, 7981.
- (62) Buddrus, J. *Grundlagen der organischen Chemie*; Walter de Gruyter, 2003.



- (63) Brückner, R. *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*; Spektrum Akad. Verl., 2004.
- (64) Moore, W. M.; Hammond, G. S.; Foss, R. P. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 2789.
- (65) Hammond, G. S.; Baker, W. P.; Moore, W. M. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 2795.
- (66) Viltres Costa, C.; Grela, M. A.; Churio, M. S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, 99, 51.
- (67) Horie, K.; Ando, H.; Mita, I. *Macromolecules* **1987**, 20, 54.
- (68) Dorman, G.; Prestwich, G. D. *Biochemistry* **1994**, 33, 5661.
- (69) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Mill Valley, 1991.
- (70) Beyer, P.; Braun, L.; Zentel, R. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 2439.
- (71) Toomey, R.; Freidank, D.; Rühle, J. *Macromolecules* **2004**, 37, 882.
- (72) Park, M.-K.; Deng, S.; Advincula, R. C. *Langmuir* **2005**, 21, 5272.
- (73) Higuchi, H.; Yamashita, T.; Horie, K.; Mita, I. *Chemistry of Materials* **1991**, 3, 188.
- (74) Matsukuma, D.; Yamamoto, K.; Aoyagi, T. *Langmuir* **2006**, 22, 5911.
- (75) Carroll, G. T.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 351, 556.
- (76) Pahnke, J.; Rühle, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 1396.
- (77) Kim, J. S.; Youk, J. H. *Macromolecular Research* **2009**, 17, 926.
- (78) Plateau, J. A. F. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*; Gauthier-Villars: Paris, 1873.
- (79) Rayleigh, L. *Proceedings of the London Mathematical Society* **1878**, s1-10, 4.
- (80) Rayleigh, L. *Philosophical Magazine Series 5* **1892**, 34, 145.
- (81) Park, J.-y.; Suh, K. Y.; Seo, S.-m.; Lee, H. H. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 214710.
- (82) Placke, D., Thermisch induzierte Strukturveränderungen elektrogenespinnener Nanofasern und deren Auswirkungen in ausgewählten Anwendungen.
- (83) Hambræus, A. *The Journal of Hygiene* **1973**, 71.
- (84) R. Monina Klevens, J. R. E., Chesley L. Richards, Teresa C. Horan, Robert P. Gaynes, Daniel A. Pollock, Denise M. Cardo, *Public Health Reports* **2007**, 122.
- (85) Zhao, G.; Stevens, S. E. *BioMetals* **1998**, 11, 27.
- (86) Pal, S.; Tak, Y. K.; Song, J. M. *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, 73, 1712.
- (87) Timofeeva, L.; Kleshcheva, N. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2011**, 89, 475.
- (88) Klibanov, A. M. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 2479.
- (89) Gilbert, P.; Moore, L. E. *Journal of Applied Microbiology* **2005**, 99, 703.
- (90) Gilbert, P.; Al-taa, A. *Letters in Applied Microbiology* **1985**, 1, 101.
- (91) Salt, W. G.; Wiseman, D. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **1970**, 22, 261.
- (92) Xu Li Qun; Yao Fang; Yin Shan; Fu, G.-D.; Shen Liang; Nie Shengzhe; Zhu Meifang *High Performance Polymers* **2010**, 22, 359.
- (93) Costa, R. G. F.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C. *Science of Advanced Materials* **2010**, 2, 157.

- (94) Shi, Q.; Vitchuli, N.; Nowak, J.; Noar, J.; Caldwell, J. M.; Breidt, F.; Bourham, M.; McCord, M.; Zhang, X. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 10330.
- (95) Huang, J.; Koepsel, R. R.; Murata, H.; Wu, W.; Lee, S. B.; Kowalewski, T.; Russell, A. J.; Matyjaszewski, K. *Langmuir* **2008**, *24*, 6785.
- (96) Murata, H.; Koepsel, R. R.; Matyjaszewski, K.; Russell, A. J. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4870.
- (97) Lee, S. B.; Koepsel, R. R.; Morley, S. W.; Matyjaszewski, K.; Sun, Y.; Russell, A. J. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 877.
- (98) Roy, D.; Knapp, J. S.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Biomacromolecules* **2007**, *9*, 91.
- (99) Lenoir, S.; Pagnouille, C.; Detrembleur, C.; Galleni, M.; Jérôme, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1214.
- (100) Nagai, K.; Ohishi, Y.; Inaba, H.; Kudo, S. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1985**, *23*, 1221.
- (101) Bubel, K. 2010.
- (102) Ravikumar, T.; Murata, H.; Koepsel, R. R.; Russell, A. J. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2762.
- (103) Bagheri, M.; Beyermann, M.; Dathe, M. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2009**, *53*, 1132.
- (104) Decher, G. *Science* **1997**, *277*, 1232.
- (105) Caruso, F.; Sukhorukov, G. In *Multilayer Thin Films*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003, p 331.
- (106) Artyukhin, A. B.; Bakajin, O.; Stroeve, P.; Noy, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 1442.
- (107) He, P.; Bayachou, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 6086.
- (108) Lockwood, N. A.; Cadwell, K. D.; Caruso, F.; Abbott, N. L. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 850.
- (109) Müller, K.; Quinn, J. F.; Johnston, A. P. R.; Becker, M.; Greiner, A.; Caruso, F. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2397.
- (110) Wang, X.; Kim, Y.-G.; Drew, C.; Ku, B.-C.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. *Nano Letters* **2004**, *4*, 331.
- (111) Chen, L.; Bromberg, L.; Lee, J. A.; Zhang, H.; Schreuder-Gibson, H.; Gibson, P.; Walker, J.; Hammond, P. T.; Hatton, T. A.; Rutledge, G. C. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1429.
- (112) Park, J. H.; Kim, B. S.; Yoo, Y. C.; Khil, M. S.; Kim, H. Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 2211.
- (113) Chunder, A.; Sarkar, S.; Yu, Y.; Zhai, L. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2007**, *58*, 172.
- (114) Pan, C.; Ge, L.-Q.; Gu, Z.-Z. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 3271.
- (115) Lee, J. A.; Krogman, K. C.; Ma, M.; Hill, R. M.; Hammond, P. T.; Rutledge, G. C. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1252.
- (116) Ding, B.; et al. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 913.
- (117) Yoo, H. S.; Kim, T. G.; Park, T. G. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2009**, *61*, 1033.
- (118) Kim, J. H.; Chainey, M.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 171.
- (119) Camposeo, A.; Di Benedetto, F.; Stabile, R.; Neves, A. A. R.; Cingolani, R.; Pisignano, D. *Small* **2009**, *5*, 562.
- (120) Aprile, C.; Corma, A.; Garcia, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 769.

- (121) Ohsaki, Y.; Masaki, N.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Okamoto, T.; Sekino, T.; Niihara, K.; S. Yanagida *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 4157.
- (122) D. I. Kreller and P. V. Kamat *J. Phys. Chem. B* **1991**, *95*, 4406.
- (123) Bauer, C.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A. **2002**, *106*, 12693.
- (124) Zhang, Z.; Chen-Chi Wang; Rama Zakaria; Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871.
- (125) R. Bacsa; Kiwi, J.; Ohno, T.; Albers, P.; Nadtochenko, V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5994.
- (126) Qamar, M.; Yoon, C. R.; Oh, H. J.; Lee, N. H.; Park, K.; Kim, D. H.; Lee, K. S.; Lee, W. J.; Kim, S. J. *Catalysis Today* **2008**, *131*, 3.
- (127) Li, D.; Xia, Y. *NANO LETTERS* **2003**, *3*, 555.
- (128) Kumar, A.; Jose, R.; Fujihara, K.; Wang, J.; Ramakrishna, S. *Chem. Mater.*
- (129) Nakane, K.; Yasuda, K.; Ogihara, T.; Ogata, N.; Yamaguchi, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 1232.
- (130) Viswanathamurthi, P.; Bhattarai, N.; Kim, C. K.; Kim, H. Y.; Lee, D. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 679.
- (131) Shi, J.; Dai, S. *Tanxingti* **2006**, *16*, 38.
- (132) Jia, C. W.; Xie, E. Q.; Zhao, J. G.; Duan, H. G. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 093509/1.
- (133) Zhao, D. Z., Zhenyu; Du, Yuhong; Chen, Jiushun *Heilongjiang Daxue Ziran Kexue* **2007**, *24*, 407.
- (134) Eu *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *455*, 497.
- (135) Zhan, S.; Chen, D.; Jiao, X.; Song, Y. *Cemical Communications* **2007**, *20*, 2043.
- (136) Lee, S.-H.; Sigmund, W. M. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6*, 554.
- (137) Mandzy, N.; Grulke, E.; Druffel, T. *Powder Technology* **2005**, *160*, 121.
- (138) Ugur, Ş. S.; et al. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 325603.
- (139) Dai, J.; Bruening, M. L. *Nano Letters* **2002**, *2*, 497.
- (140) Joly, S.; Kane, R.; Radzilowski, L.; Wang, T.; Wu, A.; Cohen, R. E.; Thomas, E. L.; Rubner, M. F. *Langmuir* **1999**, *16*, 1354.
- (141) Giebel, E. **2008**.

## 14 Anhang

### 14.1 Veröffentlichungen

Elisabeth Giebel, Julia Getze, Thorsten Röcker, Andreas Greiner

*Water insoluble electrospun nanofibers prepared from aqueous dispersions of crosslinked Particles* (eingereicht bei MACROMOLECULAR MATERIALS & ENGINEERING, akzeptiert)

Elisabeth Giebel, Andreas Greiner

*Water-stable nonwovens composed of electrospun fibers from aqueous dispersions by photo crosslinking* (Macromol. Mater. Eng. **2012**, 297, 532)

Elisabeth Giebel, Kathrin Bubel, Andreas Greiner

*Antibacterial Sub-Micrometer Fibers by “Green Electrospinning”* (eingereicht)

Elisabeth Giebel, Claudia Mattheis, Andreas Greiner

*Post-functionalization by layer-by-layer assembly of sub-micrometer fibers produced by “Green Electrospinning”* (in Vorbereitung)

Elisabeth Giebel, Andreas Greiner

*Influence of the glass transition temperature on the structure of sub-micrometer fibers produced by “Green Electrospinning”* (in Vorbereitung)

## 14.2 Lebenslauf

**Name:** Giebel

**Vorname:** Elisabeth

**Geburtsdatum:** 07.Oktober.1983

**Geburtsort:** Bad Schwalbach

**Staatsangehörigkeit:** deutsch

### Studium und Schulbildung

11/2008-6/2012	Anfertigung der vorliegenden Dissertation an der Philipps - Universität Marburg im Fachgebiet Makromolekulare Chemie Betreuer: Prof. Dr. Andreas Greiner
15/10/2008	Abschluss als Diplom-Chemikerin,
1-10/2008	Diplomarbeit „ <i>Herstellung und Charakterisierung polymerer und keramischer Submikrometerfasern mittels Multijet-Elektrospinnverfahren</i> “ an der Philipps - Universität Marburg im Fachgebiet Makromolekulare Chemie Betreuer: Prof. Dr. Andreas Greiner
21/10/2005	Vordiplom
10/2003 bis 10/2008	Studium der Chemie an der Philipps - Universität Marburg
6/2003	Abitur an der Carl – von – Ossietzky – Schule, Wiesbaden